



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií ■

SYNTÉZA A VLASTNOSTI MAGNETICKÝCH MIKRO- A NANOČÁSTIC A JEJICH APLIKACE

Bakalářská práce

Studijní program: B3942 – Nanotechnologie
Studijní obor: 3942R002 – Nanomateriály

Autor práce: **Vojtěch Malý**
Vedoucí práce: prof. Ing. Petr Louda, CSc.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechatronics, Informatics
and Interdisciplinary Studies ■

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF MICRO- AND NANOPARTICLES AND THEIR APPLICATIONS

Bachelor thesis

Study programme: B3942 – Nanotechnology
Study branch: 3942R002 – Nanomaterials

Author: **Vojtěch Malý**
Supervisor: prof. Ing. Petr Louda, CSc.



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Vojtěch Malý**
Osobní číslo: **M12000096**
Studijní program: **B3942 Nanotechnologie**
Studijní obor: **Nanomateriály**
Název tématu: **Syntéza a vlastnosti magnetických mikro- a nanočástic a jejich aplikace**
Zadávající katedra: **Katedra materiálu**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

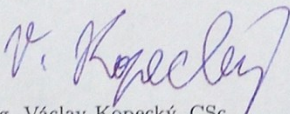
1. Zpracujte rešerši v oblasti magnetických částic.
2. Navrhněte vhodné mikro a nanočástice s magnetickými vlastnostmi a vytvořte zkušební vzorky.
3. Vyhodnoťte vlastnosti zkušebních vzorků ve vnějším magnetickém poli.
4. Navrhněte vhodné aplikace a případně ověřte jejich realizovatelnost.
5. Diskutujte výsledky a vyvoďte závěry.

Rozsah grafických prací: grafické práce dle potřeby dokumentace
Rozsah pracovní zprávy: 25 - 40 stran
Forma zpracování bakalářské práce: tištěná
Seznam odborné literatury:

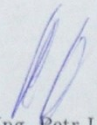
1. SEDLÁK, Bedřich a Ivan ŠTOLL. Elektřina a magnetismus. Vyd. 3., V nakl. Karolinum 2. Praha: Karolinum, 2012, 595 s. ISBN 978-80-246-2198-2.
2. Magnetically Tunable Colloidal Photonic Structures in Alkanol Solutions. In: GE, Jianping a Yadong YIN. Wiley Online Library [online]. 2008 [cit. 2014-10-15]. Dostupné z: [http://refhub.elsevier.com/S0021-9797\(13\)00455-4/h0695](http://refhub.elsevier.com/S0021-9797(13)00455-4/h0695)
3. JIANYING, Wan a Zhu JINTAO. Recent advances in spherical photonic crystals: Generation and applications in optics. In: JINTAO, Zhu. ScienceDirect [online]. 2013 [cit. 2014-10-15]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305713004126>
4. DICKINSON, Eric, Song YOUNGHOON, Lee HOWON, Park WOOK, Kim HYOKI a Kwon SUNGHOON. MICROFLUIDIC SYNTHESIS OF MAGNETOCHROMATIC MICROSPHERES UTILIZING MAGNETIC SELF-ASSEMBLY AND PHOTOPOLYMERIZATION PROCESS. In: Royal Society of Chemistry [online]. 2010 [cit. 2014-10-15]. Dostupné z: http://www.rsc.org/binaries/LOC/2010/PDFs/Papers/464_0688.pdf

Vedoucí bakalářské práce: prof. Ing. Petr Louda, CSc.
Katedra materiálu
Konzultant bakalářské práce: Ing. Lukáš Voleský

Datum zadání bakalářské práce: 18. října 2014
Termín odevzdání bakalářské práce: 25. května 2015


prof. Ing. Václav Kopecký, CSc.
děkan




prof. Ing. Petr Louda, CSc.
vedoucí katedry

V Liberci dne 18. října 2014

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.


Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum: 14. 5. 2015

Podpis: 

Poděkování

V první řadě chci poděkovat panu prof. Ing. Petru Loudovi CSc. za umožnění pracovat na tomto tématu. Dále děkuji panu RNDr. Michalu Řezankovi, Ph.D. za umožnění připravovat vzorky v jeho laboratoři a také Ing. Petře Tomanové za obrovskou pomoc a ochotu. Děkuji také RNDr. Jiřímu Pfliegerovi CSc. za umožnění přístupu k femtosekundovému laseru a za cenné rady v oblasti laserové ablace. Děkuji i Mgr. Kurunthu Dharmalingamovi, Ph.D. za asistenci v laboratoři a Ing. Olegu Heczkoovi za umožnění měření na magnetometru a konzultace s tím spojené. V neposlední řadě chci poděkovat své rodině a své úžasné přítelkyni za podporu.

Abstrakt

Bakalářská práce pojednává o syntéze a magnetických vlastnostech nanočástic. V teoretické části jsou uvedeny základní magnetické vlastnosti, nejvýznamnější metody syntézy magnetických nanočástic a jejich následná aplikace.

Experimentální část zahrnuje dvě metody výroby magnetických nanočástic – koprecipitaci chloridů železa a laserovou ablaci niklu, magnetitu a oceli. Dále obsahuje analýzu velikosti vyprodukovaných částic v závislosti na parametrech experimentu jako je reakční doba či druh rozpouštědla. Stabilita vzniklých koloidů je určena pomocí zeta potenciálu. Závěrem jsou diskutovány magnetické vlastnosti vybraných vzorků. Ty byly měřeny na vibračním magnetometru.

Klíčová slova

Magnetické nanočástice, laserová ablace, Fe_3O_4 , magnetit, superparamagnetismus, aplikace

Abstract

Bachelor thesis disserts upon synthesis and magnetic properties of nanoparticles. Basic magnetic properties, the most considerable synthesis methods and magnetic nanoparticles applications are dealt with in the theoretical part.

Experimental part comprises two magnetic nanoparticle synthesis methods – coprecipitation of ferrous and ferric chlorides and laser ablation of nickel, magnetite and steel. This part also includes analysis of the produced nanoparticles depending on experiment settings such as reaction time or solvent type. Stability of obtained colloids is measured with zeta potential. Magnetic properties of selected samples are discussed at the end. Those properties were measured using a vibrating sample magnetometer.

Keywords

Magnetic nanoparticles, laser ablation, Fe_3O_4 , magnetite, superparamagnetism, applications

Obsah

1. Úvod	10
2. Teorie	11
2.1. Magnetické pole a příslušné veličiny	11
2.2. Magnetizace	11
2.3. Základní rozdělení magnetických látek	12
2.3.1. Paramagnetismus	12
2.3.2. Feromagnetismus	12
2.3.3. Superparamagnetismus	14
2.4. Hysterezní křivka	16
2.5. Povrchové jevy	17
2.6. Syntéza magnetických nanočástic	18
2.6.1. Podvojně srážení	19
2.6.2. Tepelný rozklad	19
2.6.3. Laserová ablace v kapalném prostředí	20
2.6.4. Ostatní metody	21
2.7. Aplikace magnetických nanočástic	21
2.7.1. Biomedicína	21
2.7.2. Ferrofluid	22
2.7.3. Sanační technologie	22
2.7.4. Ochranné prvky	23
2.7.5. Detekce přítomnosti magnetického pole	23
3. Experimentální část	24
3.1. Přístroje, materiály a chemikálie	24
3.2. Pracovní postupy	24
3.2.1. Příprava MNPs Fe_3O_4 metodou podvojněho srážení	24
3.2.2. Příprava MNPs oxidů železa a niklu laserovou ablací	25
3.2.3. Měření hysterezní křivky na VSM	27
3.3. Diskuze a vyhodnocení výsledků	28
3.3.1. Velikost částic	28
3.3.2. Stabilita koloidů	33
3.3.3. Magnetické vlastnosti vybraných vzorků	34
4. Závěr	38
Seznam použité literatury	39
Seznam obrázků	42
Seznam tabulek	43
Seznam grafů	43
Příloha A – Grafy a obrázky	45
Příloha B - Tabulky	50
Příloha C – Obsah CD	51

Seznam zkratek a symbolů

Ab1-8	Vzorky připravené laserovou ablací 1 až 8
\vec{B}	Vektor magnetické indukce [T]
CGS	Systém jednotek Centimetr-Gram-Sekunda
dH ₂ O	Demineralizovaná voda
d_k	Kritický průměr
E_A	Anizotropní energie [eV]
FE-SEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy
\vec{H}	Vektor intenzity magnetického pole [A/m]
H_c	Koercivita [A/m]
K_A	Anizotropní konstanta
kB	Boltzmannova konstanta
LP-PLA	Liquid-phase pulsed laser ablation
\vec{M}	Vektor magnetizace [emu/g]
\vec{m}_i	Vektor i-tého magnetického momentu [$A \cdot m^2$]
MNPs	Magnetic nanoparticles / magnetické nanočástice
M_r	Remanence
M_s	Magnetická saturace
NPs	Nanoparticles / nanočástice
Obr.	Obrázek
PSD	Particle size distribution / velikostní distribuce částic
SEM	Scanning Electron Microscopy
SI	Soustava jednotek SI dle normy ČSN ISO IEC 80000
T	Termodynamická teplota [K]
T _c	Curieova teplota [K]
V	Objem [m^3]
VSM	Vibrating sample magnetometer
Vz1	Vzorek 1
Vz2	Vzorek 2
ZP	Zeta potenciál
ZS	ZetaSizer Nano ZS
°	Stupeň
χ_m	Magnetická susceptibilita
λ	Vlnová délka
μ_0	Permeabilita vakua
μ_r	Permeabilita materiálu
∇	Divergence

1. Úvod

Obor nanotechnologií je rychle se rozvíjející moderní odvětví. Praktické užití magnetických nanočástic je velice zkoumanou oblastí, a proto si již našly místo v elektronice, medicíně, metodách ukládání dat i environmentalistice. Nové postupy výroby nanočástic hrají důležitou roli v dalším vývoji, stejně tak jako inovativní přístup k analýze jejich vlastností.

I když existují různé metody syntézy magnetických nanočástic, je stále co zdokonalovat. Pro precizní aplikace v elektronice i v lékařství je nutné vyrábět přesně definované nanočástice, ať už se jedná o rozměry nebo magnetické vlastnosti. Právě tyto vlastnosti závisí na stabilitě vytvořených nanočástic, které mohou podléhat například oxidaci nebo tvořit shluky. Agregace nanočástic je jev jim vlastní, zejména pak u částic extrémně malých rozměrů (řádově jednotky až desítky nanometrů), které mají ke shlukování větší tendenci. Je to důsledek snahy minimalizovat svou povrchovou energii vůči objemu.

Vlastnosti magnetických nanočástic jsou předmětem zájmu, neboť se mohou výrazně lišit s různou velikostí. Zejména přechod feromagnetických nanočástic do stavu superparamagnetického je jevem, který je pro dostatečně malé nanočástice typický.

Cílem této práce je seznámit se s magnetickými vlastnostmi nanočástic a nahlédnout do vzniku jevů souvisejících s jejich malou velikostí. Dále pak vyrobit magnetické nanočástice a stanovit jak velikost, tak chování v externím magnetickém poli.

2. Teorie

2.1. Magnetické pole a příslušné veličiny

Magnetické pole vzniká v důsledku pohybu elektrických nábojů a změnou elektrického pole v čase. Vytváří se tedy nejen například v okolí vodičů, jimiž protéká elektrický proud, ale i v permanentních magnetech a to díky pohybu elektronů v atomech. Toto pole se dá popsat magnetickou indukcí \vec{B} a intenzitou magnetického pole \vec{H} , mezi nimiž platí vztah:

$$\vec{B} = \mu \vec{H},$$

kde μ je absolutní permeabilita magnetika. Ta je dána jako součin permeability vakua μ_0 a permeability daného materiálu μ_r :

$$\mu = \mu_0 \mu_r.$$

Permeabilita je bezrozměrná veličina, která vypovídá o vlastnosti materiálu ve smyslu jeho chování v magnetickém poli. Relativní permeabilita je úzce spjata s pojmem magnetické susceptibility χ_m , která je také bezrozměrná a vyjadřuje stupeň magnetizace materiálu ve vnějším magnetickém poli. Vztah mezi relativní permitivitou a permeabilitou je následující [28]:

$$\mu_r = 1 + \chi_m.$$

2.2. Magnetizace

Další důležitou veličinou je magnetizace \vec{M} , což je objemový průměr magnetických momentů \vec{m}_i jednotlivých částic tvořících systém:

$$\vec{M} = \frac{\sum_i m_i}{V}.$$

Magnetizace je obzvláště důležitá veličina, protože se používá při měření magnetických vlastností látek. Některé tyto vlastnosti vyjadřuje hysterezní křivka, viz kapitola 2.4. Neméně důležitým vztahem je pak vyjádření magnetické susceptibility pomocí magnetizace a intenzity magnetického pole v diferenciálním tvaru:

$$\chi_m = \frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}},$$

který přechází do tvaru

$$\chi_m = \frac{\vec{M}}{\vec{H}}$$

za předpokladu, že závislost mezi \vec{M} a \vec{H} je lineární – což platí například pro látky paramagnetické a diamagnetické, ale už ne pro látky feromagnetické. [4], [29], [20]

2.3. Základní rozdělení magnetických látek

Magnetické látky můžeme rozdělit na základě jejich magnetické susceptibility a to podle následující tabulky (Tab. 1).

Tab. 1: Rozdělení magnetických materiálů na základě magnetické susceptibility

Diamagnetika	$-1 < \chi_m < 0$
Paramagnetika	$0 < \chi_m \ll 1$
Feromagnetika	$\chi_m \gg 1$

Zatímco diamagnetika magnetické pole zeslabují, paramagnetika jej mírně zesilují. V případě feromagnetik dochází ke značnému zesílení magnetického pole, do kterého jsou vložena. [29], [32]

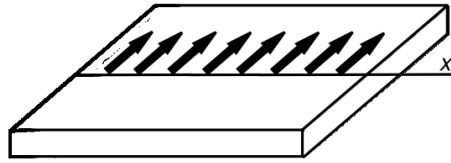
Dalšími magnetickými stavy jsou například antiferomagnetismus či ferrimagnetismus, nás ale bude nejvíce zajímat feromagnetismus a superparamagnetismus.

2.3.1. Paramagnetismus

Paramagnetika se ve vnějším magnetickém poli chovají tak, že magnetické momenty jednotlivých atomů se snaží tomuto poli podřídit a zorientovat se do jeho směru. Tomu ale brání tepelná energie rozkmitávající tyto atomy a tak jsou magnetické momenty atomů paramagnetika v poli orientovány jen částečně. [32], [4], [20]

2.3.2. Feromagnetismus

Feromagnetika spadají pod látky disponující spontánní magnetizací. To znamená, že magnetické momenty jsou pravidelně uspořádány, v případě feromagnetik v téměř stejném směru a tedy paralelně (Obr. 1).

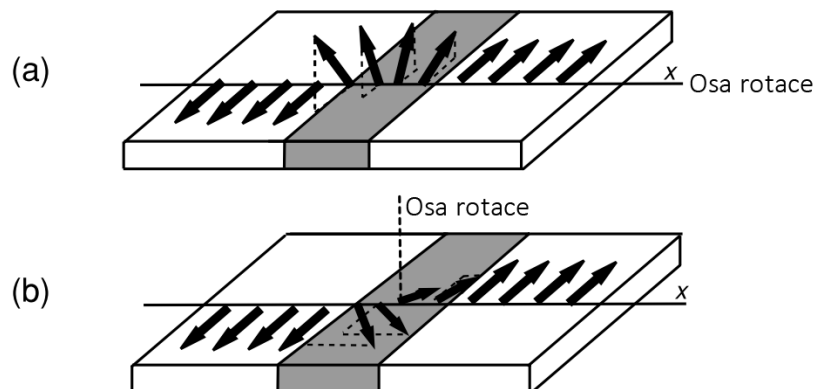


Obr. 1: Uspořádání magnetických momentů feromagnetika. [4](upraveno)

V makroskopickém feromagnetiku pak vznikají oblasti, které disponují takovouto spontánní magnetizací, nicméně tyto oblasti mají navzájem různý směr magnetických momentů. Formování těchto oblastí, tzv. *domén*, je výsledkem snahy systému minimalizovat svou celkovou volnou energii. Jednotlivé domény jsou od sebe odděleny přechodovou oblastí – doménovou stěnou. [4], [20]

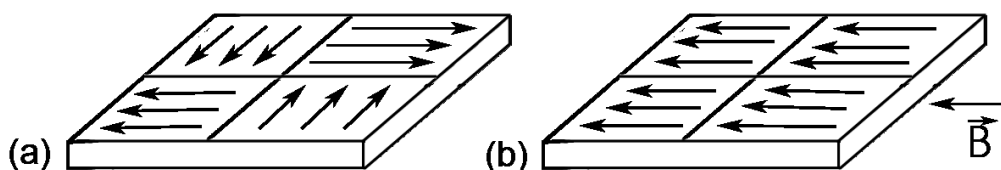
Nejčastější stěnou je 180° Blochova stěna (Obr. 2 (a)), kde jednotlivé momenty přechází z jednoho směru na směr opačný rotací pouze kolem osy x , která tvoří rovinu domény. Tento typ stěny je zajímavý tím, že magnetizace ve směru osy x je nulová a vzhledem k tomu, že spiny v rovině y - z jdou na opačné strany, stěna sama o sobě nemá žádný magnetický náboj a tudíž neexistuje žádné demagnetizační pole uvnitř stěny. $\nabla \vec{M} = 0$.

Druhým typem stěny je Néelova stěna, kde momenty rotují kolem osy, která netvoří rovinu domény (Obr. 2 (b)). Magnetické momenty tedy rotují přímo v rovině domény a tato stěna je energeticky náročnější než Blochova, protože $\nabla \vec{M} \neq 0$. Néelovy stěny se stabilně vyskytují jen v případě tenkých filmů, u kterých je tloušťka menší než je šířka stěny. [4]



Obr. 2: Ilustrace přechodu magnetických momentů pro Blochovu stěnu (a) a pro Néelovu stěnu (b). [4](upraveno)

Feromagnetické domény se začnou po vložení do vnějšího magnetického pole shodně orientovat (Obr. 3 (b)). Pokud je pole dostatečně silné, dochází k nasycení a při zvyšování intenzity magnetického pole již magnetizace neroste.



Obr. 3: Ve vnějším magnetickém poli se momenty jednotlivých domén postupně orientují ve směru pole a přechází tak ze stavu (a) do stavu (b).

U feromagnetik hraje velkou roli i Curieova teplota (T_C), která je pro každý materiál charakteristická, i když velikost částic může její hodnotu pozměnit. Při teplotách vyšších než T_C dochází k zániku domén a materiál se nad touto teplotou chová jako paramagnetikum. V tabulce (Tab. 2) jsou uvedeny T_C nejzajímavějších materiálů v rámci této bakalářské práce – upozorňuji, že v případě Fe_3O_4 se nejedná o feromagnetikum, ale o ferimagnetikum. [4], [20], [28]

Tab. 2: Curieovy teploty pro vybrané materiály[4].

Materiál	T_C [K]
Fe	1044
Ni	628
Fe_3O_4	856

2.3.3. Superparamagnetismus

Superparamagnetismus je jev nastávající u dostatečně malých nanočástic. Tento jev je podmíněn vznikem pouze jedné domény v rámci celé částice a to redukováním její velikosti až do kritického bodu, kdy už pro částici není energeticky výhodnější mít více domén rozdělených doménovou stěnou. Odhad tohoto kritického bodu je dán průměrem d_k (platí pouze pro kulové částice):

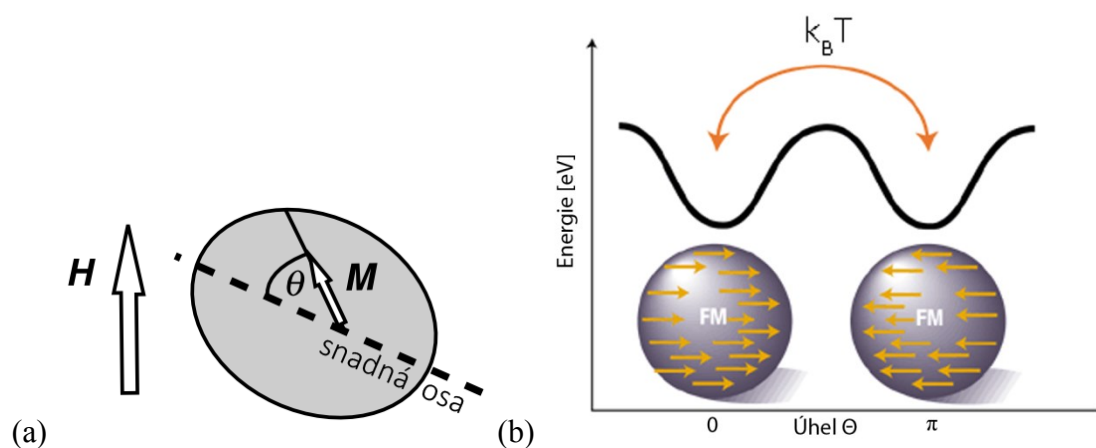
$$d_k \approx 18 \frac{\sqrt{A \cdot K_A}}{\mu_0 M_s^2},$$

kde A je výměnná konstanta (exchange constant), K_A je anizotropní konstanta, μ_0 je permeabilita vakua a M_s je saturační magnetizace. [18]

Magnetické momenty takové monodoménové částice jsou drženy v určitém směru anizotropní energií

$$E_A(\Theta) = K_A V \sin^2 \Theta,$$

kde V je objem částice a θ je úhel mezi směrem snadné osy magnetizace (viz Obr. 4 (a)) a magnetizací \vec{M} . Z tohoto vztahu se dá nahlédnout, že minima E_A nastávají pro úhly $\theta = \{0, \pi\}$ (Obr. 4 (b)). Mezi těmito minimy leží maximum $E_A = K_A V$, což je energetická bariéra, kterou je nutno překonat, aby se směr magnetizace obrátil do opačného směru. Pokud je nanočástice dostatečně malá, dojde k situaci, kdy $k_B T > K_A V$ a nanočástice tak má dostatek energie ke snadné změně směru magnetizace i bez vložení do vnějšího magnetického pole. Nanočástice v superparamagnetickém stavu je tak náchylná ke změně směru magnetického momentu i velmi slabým magnetickým polem.



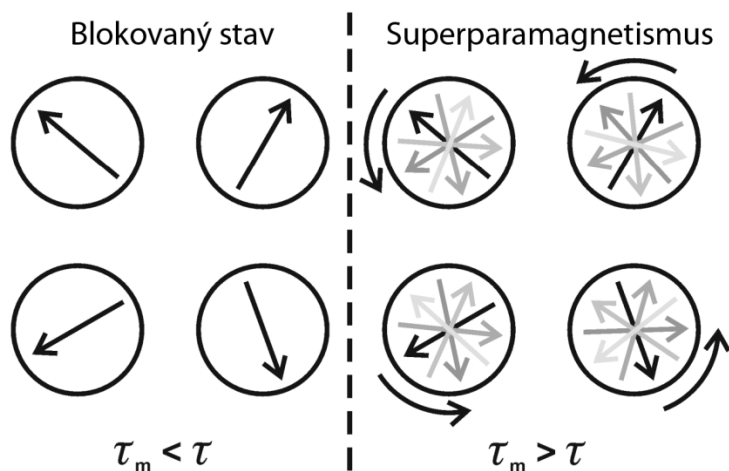
Obr. 4: (a) Vztah mezi magnetizací, magnetickým polem a snadnou osou. (b) Minima anizotropní energie v bodech 0 a π . [4][32](upraveno)

V souvislosti s paramagnetickým stavem se zavádí tzv. relaxační čas:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{K_A V}{k_B T}},$$

který udává dobu, po kterou směr magnetického momentu setrvává ve směru snadné osy, než přejde k jinému směru podél snadné osy (tj. překlopení). [4]

Teplota $T_B = \frac{K_A V}{k_B}$ se označuje jako teplota blokační. Pod touto teplotou dojde k přechodu částic do blokováného stavu a nedochází k pozorovatelné změně směru momentu (Obr. 5). Blokováný stav ale není zcela „zamrzlý“, jedná se pouze o extrémně dlouhý relaxační čas. [32]



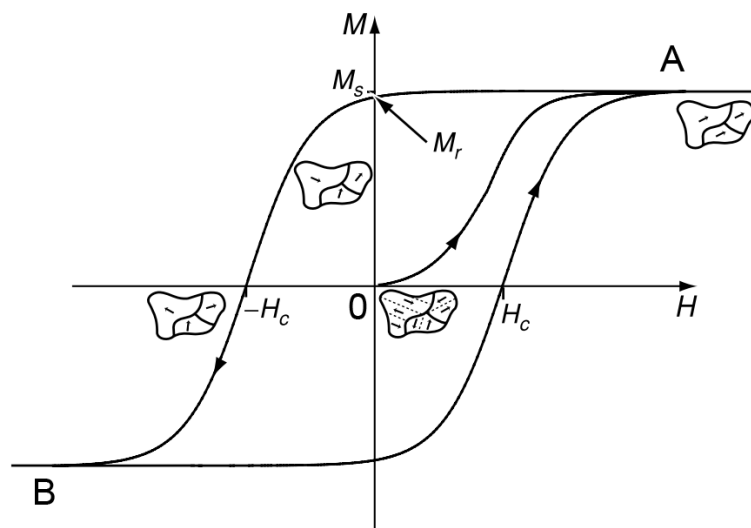
Obr. 5: Blokovaný stav má extrémně dlouhý relaxační čas τ a superparamagnetický stav má naopak relaxační čas τ krátký. [32](upraveno)

2.4. Hysterezní křivka

Ilustrace na (Obr. 6) ukazuje hysterezní křivku (smyčku), která je závislostí $M = M(H)$. Pro praktická měření se magnetizace uvádí v jednotkách $emu \cdot g^{-1}$, pokud ale není známa hmotnost měřeného vzorku, uvádí se pouze v emu . Převod mezi CGS systémem (centimetr-gram-sekunda) a systémem SI je $1 emu \cdot g^{-1} = 1 A \cdot m^2 kg^{-1}$.

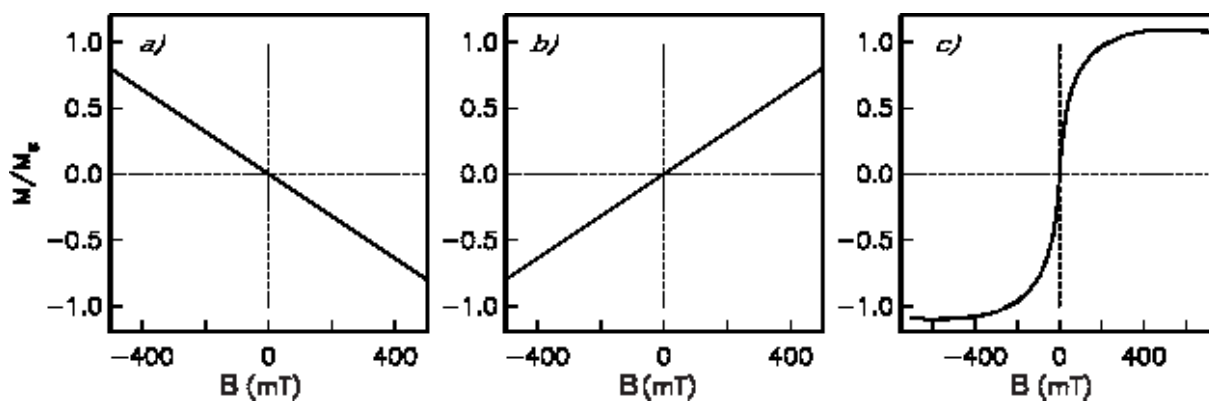
Měření hysterezní křivky vzorku pomocí VSM magnetometru probíhá následovně. Vzorek se vertikálně upevní do tzv. sedlového bodu, který je ideálním místem k měření mezi cívkami. Vzorek vibruje (typicky se sinusoidním průběhem) a indukované napětí je zaznamenáváno na sběrných cívkách. Signál je zesilován pomocí tzv. lock-in zesilovače, který dokáže rozpoznat a odfiltrovat právě nosnou vlnu rozvibrovaného vzorku. Pak už se jen mění \vec{H} a zaznamenávají se příslušné hodnoty M . Na Obr. 6, který ilustruje takové měření, se začíná v bodě 0 a se zvyšující se intenzitou magnetického pole H se magnetizace M dostává až na hodnotu, kdy už dále její velikost neroste (bod A). Takové magnetizaci se říká magnetizace saturační a označuje se M_s . Poté je H snižována až na hodnotu $H = 0$. $M(0) = M_r$ a nazývá se remanentní magnetizací. Ke zrušení magnetizace je třeba koercitivního pole H_c a je spolu s M_s důležitou charakteristikou feromagnetika. Směr magnetického pole je otočen a probíhá magnetizace pro záporné hodnoty H (od M_r do bodu B). Po dosažení záporné saturace je intenzita pole opět zvyšována až do bodu A. V ideálním případě je klesající křivka souměrná s křivkou stoupající. [29], [4]

Vysoké hodnoty M_r a H_c jsou vlastní „magneticky tvrdým“ materiálům a nejvyšších hodnot dosahují při přechodu částice z vícedoménové na monodoménoú strukturu.



Obr. 6: Ilustrace hysterezní křivky feromagnetika, kde M_r značí remanentní magnetizaci a H_c je hodnota koercivity. [4] (upraveno)

Obr. 7 ilustruje normované průběhy pro a) diamagnetika, b) paramagnetika c) superparamagnetika. Superparamagnetika vykazují téměř nulovou koercivitu. Pro zjištění, zda se jedná o superparamagnetikum je nutné měřit hysterezní křivku i pro velmi nízké teploty (od $T = 5 K$) – křivky vynesené do grafu $M = M(\frac{H}{T})$ pro měření při různých teplotách se musí překrývat. [4], [20]



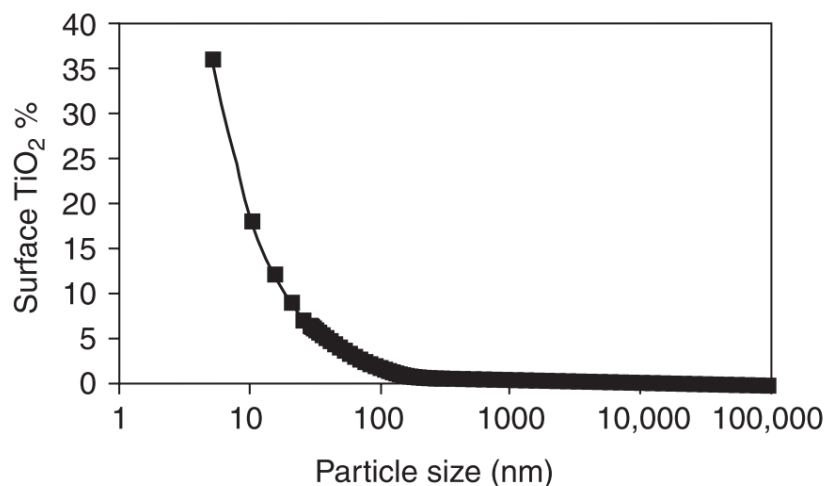
Obr. 7 – a) diamagnetikum, b) paramagnetikum, c) superparamagnetikum

2.5. Povrchové jevy

Se snižující se velikostí částice se objevují povrchové jevy. To je důsledkem toho, že při malém objemu je velké množství atomů tvořících nanočástici na povrchu částice (Graf 1). Výsledkem je zvýšení celkové magnetické anizotropie kvůli vzrůstu povrchové anizotropie a změna magnetických vlastností. Například u nanočástic γFe_2O_3 byl pozorován pokles M_s se

snižující se velikostí, způsobený rozdílným magnetickým uspořádáním na povrchu a uvnitř částice a vznikem magneticky neaktivní vrstvy. [23]

Dalším povrchovým jevem je posun hysterezní křivky po ose H , pokud k sobě přiložíme částice dvou magneticky odlišných fází a to feromagnetika a antiferomagnetika. [18]



Graf 1: Procentuální podíl atomů tvořících povrch částice při jejím zmenšování pro případ TiO_2 . [19]

2.6. Syntéza magnetických nanočástic

Obecně se syntéza NPs a mikročástic skládá ze dvou kroků. Prvním je nukleace a druhým je samotný růst částic. Termodynamika reakce je zásadním prvkem, který ovlivňuje nukleaci a růst. Nukleace se dělí na homogenní a heterogenní. Zatímco homogenní nukleace vzniká v důsledku lokálních fluktuací v prostředí (v roztoku), heterogenní nukleace probíhá na povrchu cizích částic jako jsou stěny baňky nebo nečistoty. Hodnota tzv. kritické supersaturace S_c , nad níž vznik jader probíhá, je u heterogenní nukleace nižší než u homogenní nukleace. [19], [31]

Vzniku jader následuje růst částic. Částice mohou růst homogenně a na zformovaná jádra se pojí další molekuly, přičemž se zvětšováním částic klesá supersaturace roztoku a pod hodnotou S_c se již nová jádra netvoří. Druhým růstovým jevem je tzv. Ostwaldovo zrání [17], kdy větší částice rostou na úkor částic menších, které mají větší rozpustnost a upřednostní rozpuštění a vyloučení se na větší částici. Třetí možností růstu je pak agregace částic, jež je zapříčiněna vysokou povrchovou energií malých částic. NPs mají také tendenci shlukovat se spíše s většími částicemi než se sobě rovnými.

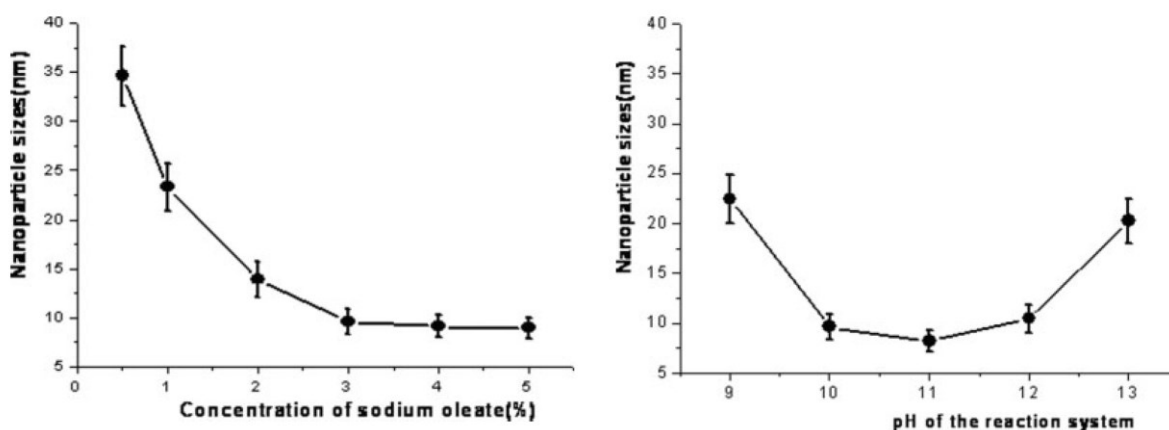
Agregaci NPs se dá zabránit použitím povrchově aktivních látek - surfaktantů. Většinou se jedná o různě dlouhý uhlovodíkový polymer, jehož koncové skupiny NPs

obklopí. Často využívané látky jsou např. kyselina olejová a její soli, polymery jako polyvinylalkohol (PVA) nebo polyethylenglykol (PEG). [31], [28]

2.6.1. Podvojně srážení

Metoda podvojněho srážení neboli koprecipitace je upřednostňovanou metodou syntézy NPs zejména z důvodu vysokých výtěžků. Je vhodná pro výrobu NPs oxidů železa ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ či Fe_3O_4) z vodných roztoků obsahujících ionty Fe^{2+} a Fe^{3+} v přítomnosti báze. Používají se například chloridy, dusičnany či alkoxidy kovů a reakce probíhá v inertní atmosféře (nikoli nezbytně), aby se zabránilo další oxidaci. Syntetizované NPs při laboratorní teplotě bývají často amorfni a pro dosažení krystalické formy je nutné vyžhání, což je ale nežádoucí z důvodu shlukování částic. Proto je vhodné syntézu provádět při vyšších teplotách, čímž rovnou NPs vznikají v krystalické formě. [19], [31]

Velikost vyrobených NPs může být kontrolována zvolením pH prostředí (Graf 2), koncentrací stabilizátoru (Graf 2) i teplotou reakce. Například při syntéze Fe_3O_4 probíhá nukleace lépe při $pH < 11$, zatímco růst NPs probíhá lépe při $pH > 11$. [28]



Graf 2: Graf nalevo značí velikost vyrobených NPs v závislosti na koncentraci stabilizátoru (oleát sodný), graf napravo pak závislost velikosti na pH prostředí. [28]

2.6.2. Tepelný rozklad

Termolýzou je možné docílit vysokých výtěžků s možností dobré kontroly výsledné podoby NPs a s úzkou velikostní distribucí. Na rozdíl od koprecipitace se používají organická rozpouštědla a je potřeba inertní atmosféry. Syntéza probíhá při teplotách od 100 do 320 °C tepelným rozkladem organokovových sloučenin v organických rozpouštědlech s vysokým

bodem varu. Pro stabilizaci NPs je opět nutné použít např. kyselinu olejovou nebo dodecylamin.

Organokovové prekurzory jsou buďto přidávány do již zahřátého rozpouštědla nebo jsou spolu s rozpouštědlem postupně zahřívány. Podmínkami reakce jako je teplota a koncentrace všech přítomných látek můžeme řídit proces nukleace a následného růstu. [14]

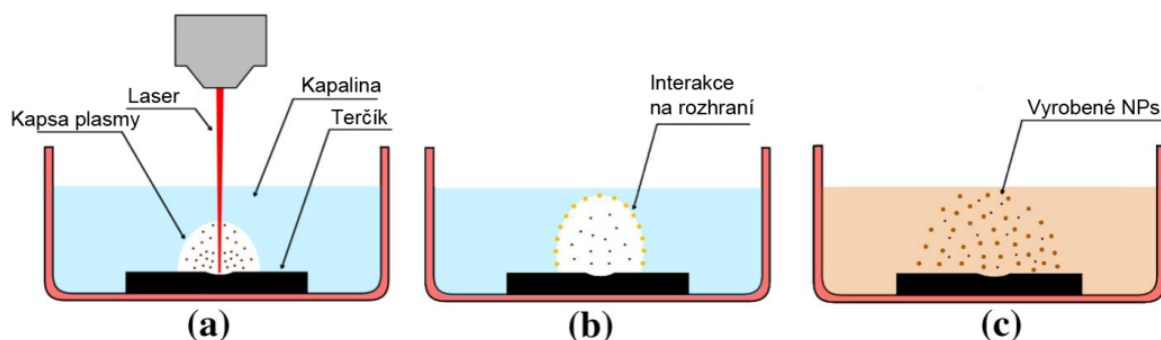
2.6.3. Laserová ablace v kapalném prostředí

Metoda laserové ablace materiálu v kapalném prostředí (LP-PLA) je zajímavou technikou s výbornou reprodukovatelností experimentu a to díky snadné kontrole a nastavení experimentálních parametrů. Navíc použití různých typů laserů vytváří široké spektrum používaných vlnových délek a energií. Nejčastěji se používají pevnolátkové nanosekundové lasery typu Nd:YAG. [16], [21], [33]

Proces LP-PLA spočívá ve fokusování laserového svazku na velmi malou oblast ablovaného materiálu (řádově desítky μm). Bezprostředně nad povrchem se vytváří žhavá expandující kapsa ($T > 3800\text{ K}$), která obsahuje neutrální atomy, molekuly a ionty, a ty mezi sebou interagují. Tato horká kapsa plasmy je v prostředí kapaliny ochlazována poměrně rychle a brzy se rozpadá, přičemž interaguje i s kapalinou (Obr. 8 (b)) – například při použití dH_2O jako prostředí je voda na rozhraní také rozkládána a uvolněný kyslík přispívá k vytváření oxidů ablovaného materiálu. Růst NPs je v případě ve vodě nerozpustných materiálů zastaven s rozpadem plasmové kapsy. Použitím různých energií tak můžeme ovlivňovat dobu trvání plasmové kapsy a tedy i růst NPs. [33]

Cílem LP-PLA je dosažení monodisperzních koloidních soustav. Distribuce velikosti vyrobených NPs je ovlivňována nestabilitou koloidů a následnou agregací. Té je možno zabránit použitím stabilizátorů nebo vytvořením ochranné vrstvy na povrchu částic.

Výhodou této metody je možnost funkcionalizace NPs bezprostředně po jejich vytvoření látkami rozpuštěnými v kapalině, tedy v co nejkratším časovém úseku od vytvoření, což může zabránit aglomeraci. Jedná se o poměrně levnou a rychlou metodu s ne příliš vysokým výtěžkem.



Obr. 8: (a) Ablování terčiku laserovým paprskem, (b) interakce částic tvořících plazmovou kapsu s okolním prostředím, (c) rozptýlené NPs v prostředí. [33] (upraveno)

2.6.4. Ostatní metody

Mezi další metody patří například hydrolýza, syntéza v plynných systémech, micelární syntéza a syntézy za asistence různých typů záření a polí (laser, plasma, mikrovlny, radiace a elektrické pole). [19], [31]

2.7. Aplikace magnetických nanočástic

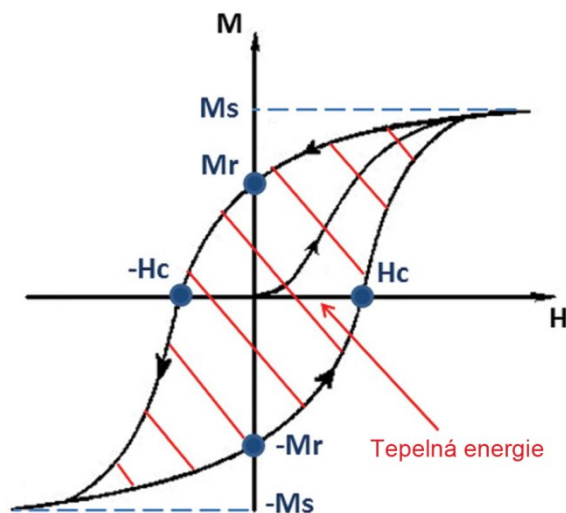
Magnetické NPs mají široké spektrum využití a nejsou žádnou novinkou. Můžeme na ně narazit ve zdravotnictví. Používají se také jako separátory katalyzátorů či k odstranění iontů uranylu (UO_2^{2+}) z vody či krve. [35] Běžné použití mají v oblasti magnetického ukládání dat, zejména z důvodu vysoké koercivity monodoménových NPs.

2.7.1. Biomedicína

MNPs jsou slibným nástrojem k léčbě rakoviny, ať už jde o vyvolání hypertermie nebo cíleného doručování léčiv. V oblasti biomedicíny se funkcionalizované MNPs používají také jako kontrastní látky pro magnetickou rezonanci (MRI) k zobrazení specifických míst, na která se vážou. [17]

Slibnou metodou k léčbě nádorových onemocnění je vyvolání hypertermie v oblasti rakovinných buněk. Magnetické NPs s vyšší hodnotou koercivity jsou aplikovány do oblasti nádoru buďto přímo injekčně nebo můžou být po vpravení do těla jiným způsobem pomocí externího magnetického pole v místě nádoru zachytávány. Po absorbování částic buňkami je použito střídavé magnetické pole ke změně směru magnetizace. Jelikož tyto NPs vykazují hysterezi, každá změna magnetizace vyvolává disipaci energie ve formě tepla (Obr. 9).

Zahříváním buňkám zvýšená teplota neschválně a mohou odumřít. Při použití MNPs k vyvolání hypertermie je důležité nepřesáhnout určitou toxickou úroveň koncentrace, nad kterou by MNPs mohly škodit zbytku těla. Z toho důvodu není indukovaná teplota tak vysoká a tak je tato metoda vhodná pro použití v kombinaci s jinou metodou, např. chemoterapií.[2], [11]



Obr. 9: Hysterezní křivka, jejíž plocha označuje uvolněnou tepelnou energii.[2](upraveno)

2.7.2. Ferrofluid

Ferrofluidy jsou suspenzí MNPs, rozpouštědla a případně surfaktantu. Využívají se v oblasti elektroniky, například v rotačních pevných discích nebo v reproduktorech, dále pak jako prvky zlepšující vlastnosti solenoidu (tzv. tichý solenoid). Velká oblast využití je ve ferrohydraulických tlumičích, které využívají změny viskozity ferrofluidu pod vlivem magnetického pole. [24]

2.7.3. Sanační technologie

MNPs jsou také vhodné k čištění vody, zejména pak superparamagnetické NPs. Funkcionalizované nanočástice zde mohou fungovat jako specifické adsorbenty, například $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ a Fe_3O_4 v kombinaci s dřevěným uhlím pomáhá s odstraněním stopových množství As^{3+} . [1]

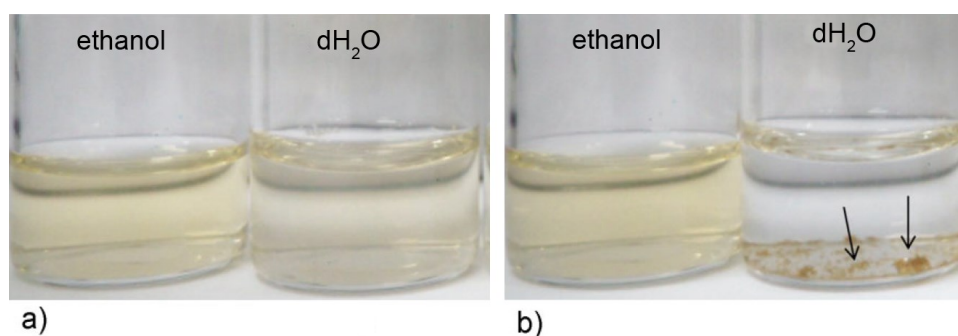
Podle [3] lze 20 nm – 45 nm částicemi ZnO posílit antibakteriální účinky ciprofloxacinu za účelem ošetření vody proti bakteriím *Staphylococcus aureus* a *Escherichia coli*.

2.7.4. Ochranné prvky

Potenciální aplikace spočívá v impregnaci vláken celulózy polymerním roztokem, který obsahuje MNPs. Tento proces nepozměňuje celkové vlastnosti jako tvar a velikost, nicméně poskytuje materiálu magnetické vlastnosti aplikovaných částic. Takto ošetřené bankovky by v závislosti na magnetických vlastnostech mohly být rozlišeny od padělků. [9]

2.7.5. Detekce přítomnosti magnetického pole

Koloidy obsahující NPs jsou různě stabilní. Stabilita je ovlivněná typem kapalně složky i velikostí NPs. Na (Obr. 10 (a)) je vidět stabilní koloid NPs v ethanolu, zatímco v dH_2O (Obr. 10 (b)) se NPs zgregovaly a klesly ke dnu. Podobného jevu by se dalo využít k detekování přítomnosti magnetického pole. To by narušilo jinak stabilní koloid, v případě přiloženého magnetu jsou NPs přitáhnuty a po odstranění magnetického pole už by se nerozptýlily, ale klesly ke dnu nebo zůstaly na stěně.



Obr. 10: Částice zprvu zdánlivě stabilního koloidu (a) se časem shlukují a sedimentují (b). [21](upraveno)

3. Experimentální část

3.1. Přístroje, materiály a chemikálie

Při přípravě MNPs koprecipitační metodou byly použity chemikálie od firmy Sigma-Aldrich. Odvzdušnění destilované vody a roztoků solí bylo provedeno zavedením plynného argonu po dobu 10 minut a samotná reakce probíhala pod argonovou atmosférou. V rámci promývání vzorku byl použit ultrazvukový přístroj Bandelin Sonorex Digitec.

Magnetické separace zajišťoval permanentní poniklovaný neodymový magnet tvaru kvádrů o rozměrech 20x20x5 mm s magnetickou silou 98 N zakoupený u firmy Unimagnet s.r.o.

Příprava MNPs laserovou ablací probíhala na femtosekundovém Ti:Sapphire laseru s regenerativním zesilovačem Legend Elite – Coherent, který byl osazen Ti:Sapphire oscilátorem Mantis – Coherent dodávajícím 800 nm laserové pulsy (>400 mW, 80 MHz, 20 fs).

První vzorek pro ablací laserem byl přírodní magnetit s přirozenými příměsi. Druhým vzorkem byl ocelový plíšek oceli 11600 s příměsí 0,5 % uhlíku. Třetím materiálem byl poniklovaný plíšek, čehož bylo dosaženo elektrolyticky.

Analýza velikosti vzorků byla realizována na zařízení ZetaSizer Nano ZS od firmy Malvern a dále byla pomocí detektoru sekundárních elektronů analyzována topografie na zařízení FE-SEM Carl Zeiss ULTRA Plus. Vzorky pro analýzu na FE-SEM byly umístěny na speciální uhlíkové podložky.

Magnetické vlastnosti vybraných NPs byly měřeny na VSM s kontrolorem EG&G Model 4500 od firmy Lakeshore.

3.2. Pracovní postupy

3.2.1. Příprava MNPs Fe₃O₄ metodou podvojného srážení

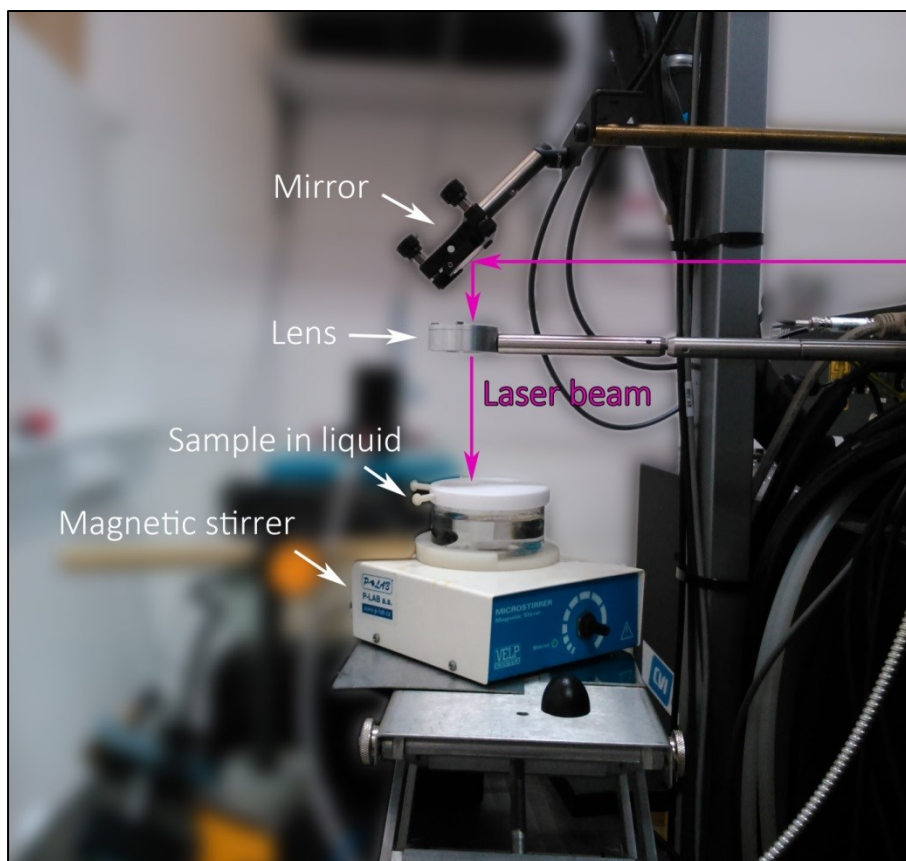
MNPs byly připraveny koprecipitací celkem dvakrát a to upraveným postupem z [29]. Nejdříve byly odděleně připraveny dva roztoky. Roztok 1 (R1) obsahoval 0,47 g FeCl₂·4H₂O a 0,768 g bezvodného FeCl₃, k nimž bylo přidáno 12,5 ml dH₂O a 0,658 g PEG ($M_w = 6000 \text{ g/mol}$) jako surfaktantu. Roztok 2 (R2) se pak skládal z 6,5 ml NH₄OH (25%-29%) a 0,335 g PEG. Oba roztoky si následně prošly desetiminutovou deoxygenací.

Následně byl za teploty $T = 323\text{ K}$ a za $pH \geq 12$ v baňce rapidně magneticky míchán R2 pod zpětným chladičem a pod argonovou atmosférou. R1 byl po kapkách dávkován do R2 v průběhu dvou hodin. Poté byla za stálé teploty směs míchána další hodinu a po ukončení syntézy byl produkt magneticky oddělen na dno baňky, dekantován a naředěn deoxygenovanou dH_2O . Následně byl po 10 minut na ultrazvuku a opět magneticky separován, dekantován a naředěn. Tato promývací procedura byla učiněna celkem čtyřikrát. Produkt byl pak vysušen rotační vakuovou odparkou. Takto vznikl vzorek 1 (Vz1).

Postup z [29] byl ještě jednou opakován, avšak s jiným množstvím výchozích látek, nižším pH při reakci a větší koncentrací surfaktantu. R1 obsahoval 0,4695 g $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ a 0,7816 g bezvodného $FeCl_3$, k nimž bylo přidáno 12,5 ml dH_2O a 3,172 g PEG ($M_w = 6000\text{ g/mol}$) jako surfaktantu. R2 obsahoval 7 ml NH_4OH (25%-29%), 1,63 ml dH_2O a 1,194 g PEG. Oba roztoky byly opět deoxygenovány. R2 byl v baňce olejovou lázní zahřán na $T = 333\text{ K}$ za stálého magnetického míchání ($>800\text{ RPM}$) a pod argonovou atmosférou byl po kapkách přidáván R1 v rámci půl hodiny. pH bylo tentokrát okolo 11,5. Po dokončení přikapávání R1 byl za stálého míchání a teploty výsledný roztok ponechán 1 hodinu, aby reakce úplně proběhla. Promývání a vysušení bylo provedeno jako v případě Vz1. Tímto postupem pak vznikl vzorek 2 (Vz2).

3.2.2. Příprava MNPs oxidů železa a niklu laserovou ablací

Aparatura k ablací terčíku laserovým paprskem se skládala z femtosekundového Ti:Sapphire laseru, odrazného zrcátka, spojné čočky o ohniskové vzdálenosti 12,5 cm, nádoby a magnetického míchadla (Obr. 11).



Obr. 11: Kompletní aparatura pro laserovou ablací s ilustrací průchodu laserového paprsku ve směru šipek.

První terčik byl z přírodního nerostu, podle Ramanovy spektroskopie by se mohlo jednat o směs magnetitu (Fe_3O_4) a maghemitu (Fe_2O_3), jak je možné porovnat na (Obr. A 1). Druhý terčik byl z oceli (viz. 3.1). Třetí ablovaný materiál byla vrstva niklu nanesená elektrolyticky [8] – výsledná tloušťka vrstvy je shrnuta v (Tab. 3).

Tab. 3: Tabulka obsahuje hmotnost poniklované vrstvy určené z rozdílu hmotností před a po elektrolytickém pokovení, objem vypočítaný přes hustotu niklu a výslednou tloušťku vrstvy (ze znalosti objemu a dvou rozměrů).

m	124,3	mg
V	13,95	mm ³
Vrstva	33,54	μm

Acetonem a destilovanou vodou očištěné terčiky pak byly ablovány laserovým paprskem o $\lambda = 800 \text{ nm}$ s frekvencí $f_{rep} = 1 \text{ kHz}$, která značí počet pulsů za sekundu. Proměnnými hodnotami zde byl čas ablace t_{abl} , výkon laseru P_l a prostředí (rozpuštědlo), ve kterém ablace probíhala. Veškeré nastavení proměnných jsou uvedeny v (Tab. 4). V případě niklového terčiku jsme ablovali při dvou různých výkonech v rámci jednoho koloidu, každý

výkon po deseti minutách a to z důvodu nejistoty, zda při nižším výkonu částice vůbec vznikají.

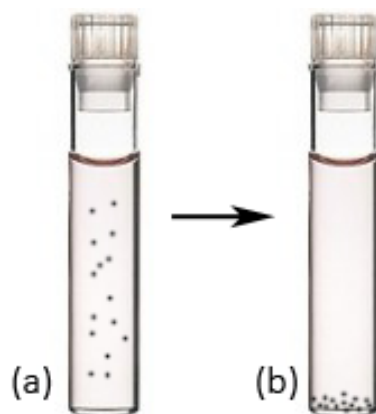
Tab. 4: Parametry pro laserovou ablací.

<i>Vzorek</i>	<i>Materiál</i>	t_{abl} [min]	P_l [W]	f_{rep} [kHz]	<i>Prostředí</i>
Ab1	Přírodní magnetit	10	2	1	dH2O
Ab2	Ocel	10	1,5	1	dH2O
Ab3	Ocel	10	1	1	dH2O
Ab4	Ocel	30	1	1	dH2O
Ab5	Ocel	60	1	1	dH2O
Ab6	Ocel	10	1	1	Ethanol
Ab7	Ocel	30	1	1	Ethanol
Ab8	Nikl	10+10	1+1,5	1	dH2O

3.2.3. Měření hysterezní křivky na VSM

Měření na VSM probíhalo tak, že vzorek byl upevněn do sedlového bodu. Měřeny byly vzorky Vz1, Vz2, Ab5 a Ab8. Vz1 a Vz2 bylo možné zvážit a vyjádřit tak magnetizaci v *emu/g*, bohužel u Ab5 a Ab8 to možné nebylo z důvodu velice nízké koncentrace NPs. Hysterezní křivka pro Ab5 byla nejdříve měřena pro koloid jako takový, poté byly MNPs staženy ke dnu použité vialky a měřeny na jednom místě (Obr. 12), avšak stále v prostředí diamagnetické dH₂O. Ab8 byl měřen rovnou po magnetické separaci na dno vialky.

Změřena byla taky křivka pro vialku obsahující jen vodu a tyto hodnoty pak posloužily k odstranění diamagnetického pozadí z výsledků.

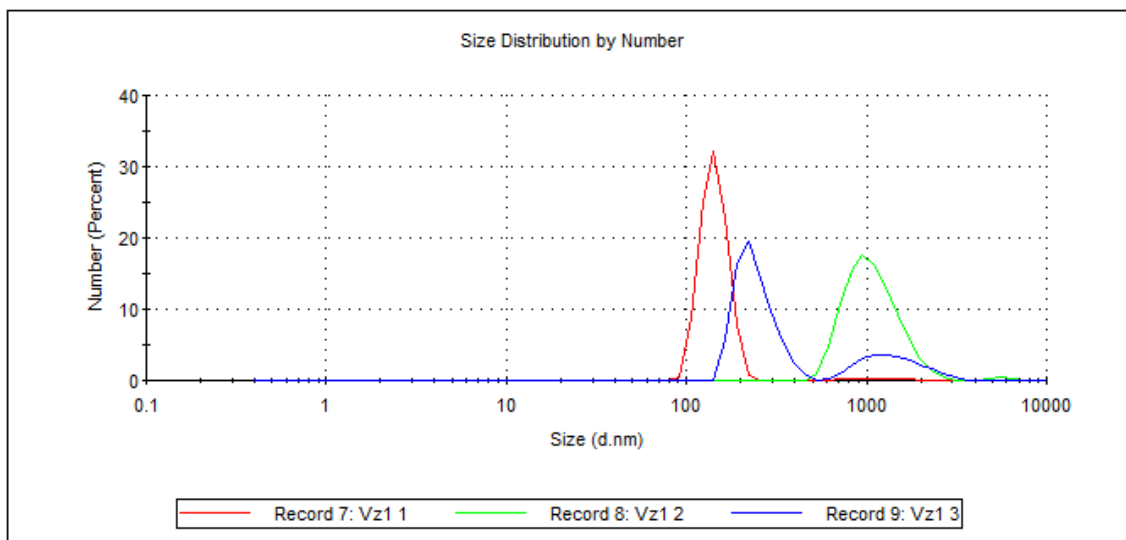


Obr. 12: Ilustrace MNPs rozptýlených v dH₂O (a) a magneticky separovaných na dno vialky (b).

3.3. Diskuze a vyhodnocení výsledků

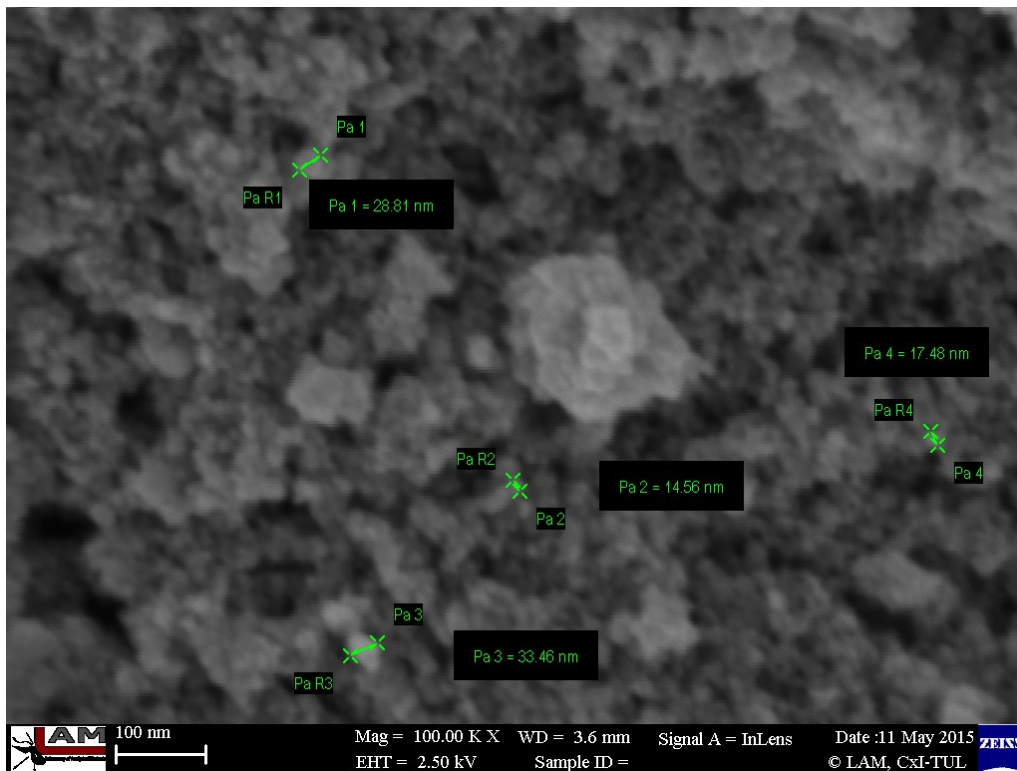
3.3.1. Velikost částic

Analýza velikosti částic na zařízení ZetaSizer Nano ZS (ZS) se u vzorku Vz1 nezdařila, neboť vzorek byl před měřením vysušen a opětovně rozptýlen v dH₂O ultrazvukem, což mohlo vést ke shlukování částic a ve výsledku pak ZS naměřil částice větší (Graf 3).



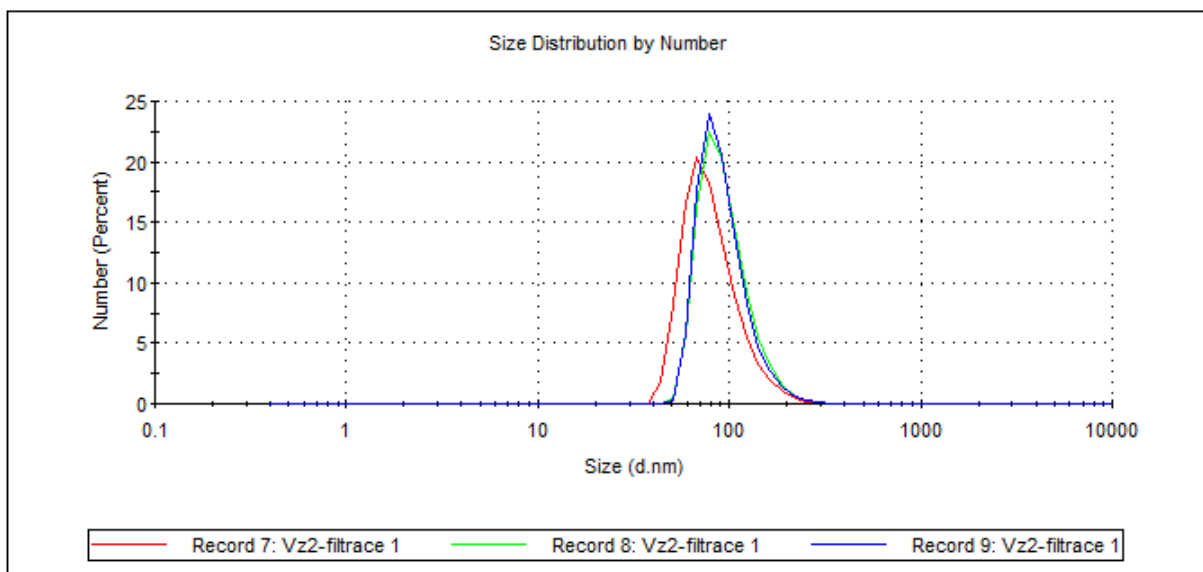
Graf 3: Procentuální počty částic v závislosti na jejich velikostech vzorku Vz1.

Přítomnost částic pod 100 nm se podařila prokázat snímky z FE-SEM (Obr. 13).



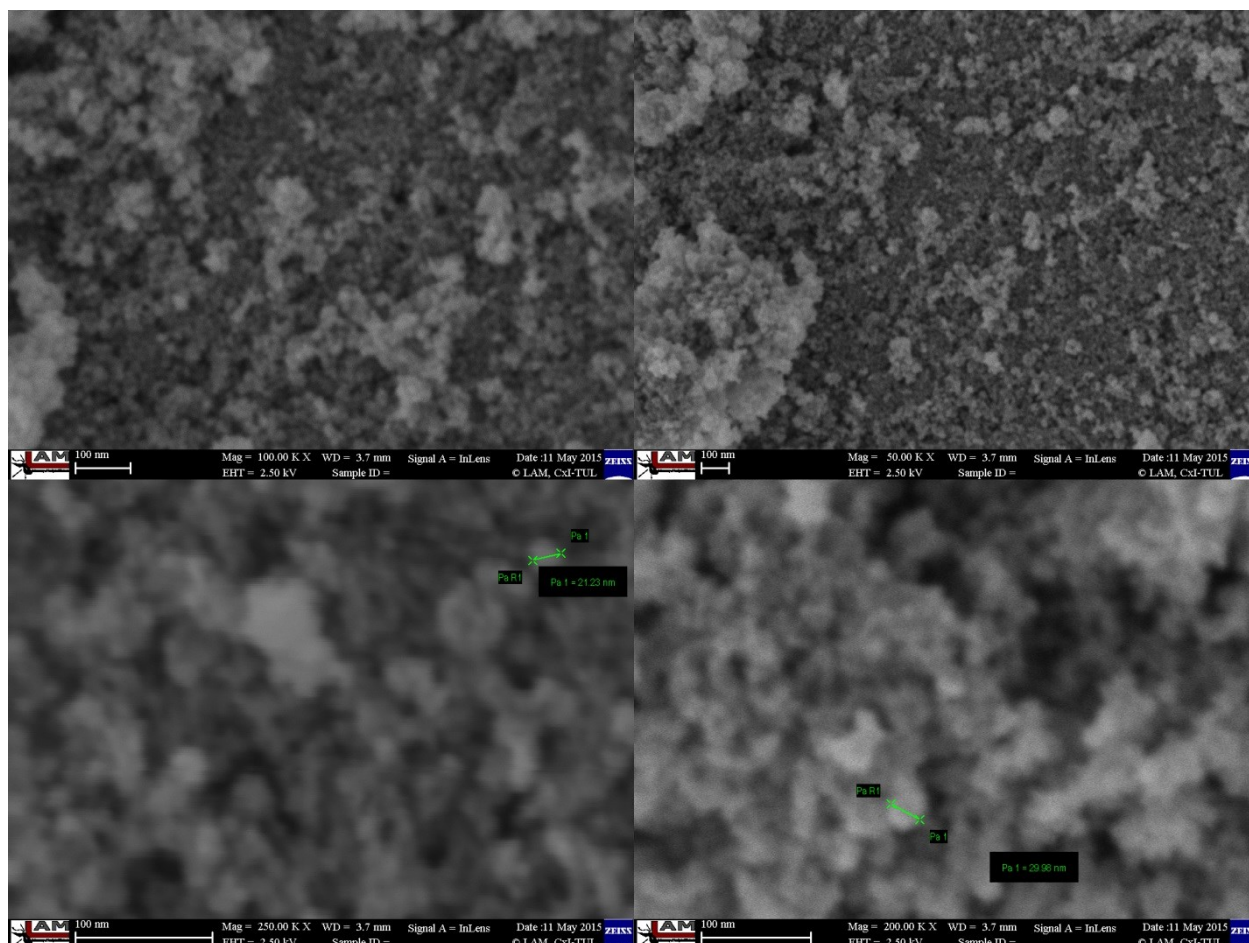
Obr. 13: Snímek z FE-SEM vzorku Vz1.

Pro Vz2 vycházela distribuční křivka opět nad 1000 nm, proto jsme se rozhodli vzorek přefiltrovat přes $0,45\mu\text{m}$ filtr. Výsledná distribuční křivka velikostí (PSD) po filtraci je na (Graf 4). ZS naměřil průměrnou hodnoty velikosti částic d s velikostí 148,8 nm, v peaku pak $s\ d = 83,01\ \text{nm}$.



Graf 4: Number PSD pro Vz2 po filtraci $0,45\mu\text{m}$ filtrem.

Pravděpodobně se opět jednalo o agregované částice, soudě podle snímků z FE-SEM (Obr. 14), kde jsou vidět částice mnohem menší, avšak kvůli nedostatečnému rozlišení nebylo možné identifikovat přesné rozměry.



Obr. 14: Snímky z FE-SEM vzorku Vz2.

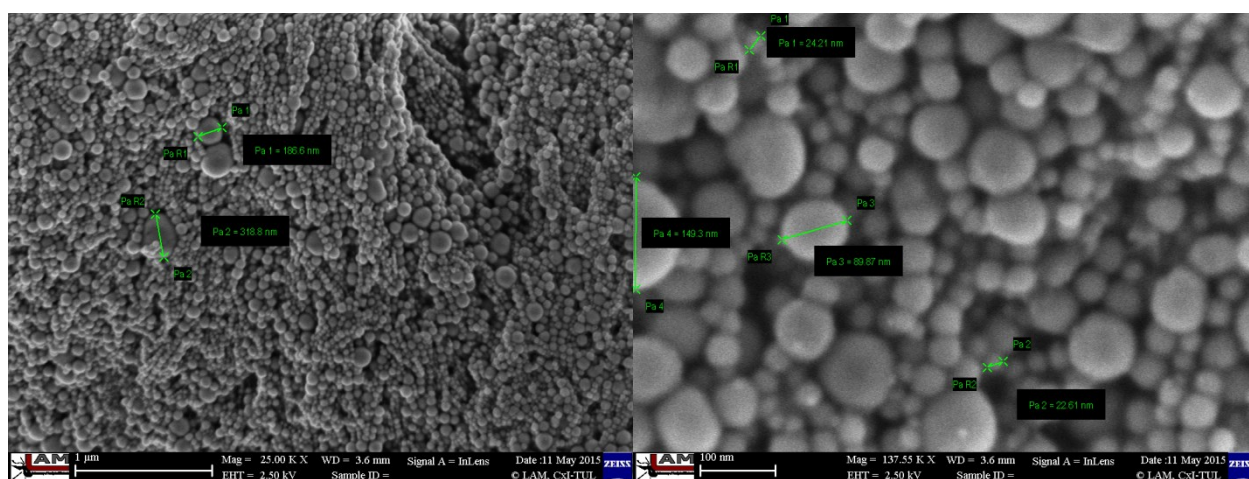
Velikosti částic vzorků Ab1 – Ab8 jsou shrnuty v (Tab. 5). Grafy pro jednotlivé vzorky (Obr. A 2, Obr. A 3, Obr. A 4, Obr. A 5, Obr. A 6, Obr. A 7, Obr. A 8) z měření na přístroji ZS ukazují NPs v rozmezí od 24 nm do 190 nm. Na rozdíl od Vz1 a Vz2 jsou vzorky připravené laserovou ablací dobře viditelné na FE-SEM, který i potvrdil tyto velikosti (Obr. 15). Peak velikosti částic se v případě Ab3-Ab5 s delším časem ablace posouvaly směrem k menším NPs (Graf 7). Takovýto jev může být způsoben interakcí laseru s již vyprodukovanými částicemi.

Zajímavé výsledky přinesl vzorek niklu Ab8. Velikostní distribuce podle intenzity vykazovala peaky pod 1 nm, dále pak při 25 nm a nad 400nm (Graf 5). Při přepočítání na procentuální počet částic zůstal pouze peak NPs o velikosti 0,66 nm. To je dáno tím, že větší částice vyvolávají v ZS mnohem větší intenzitu a tudíž svou intenzitou „přehluší“ intenzitu

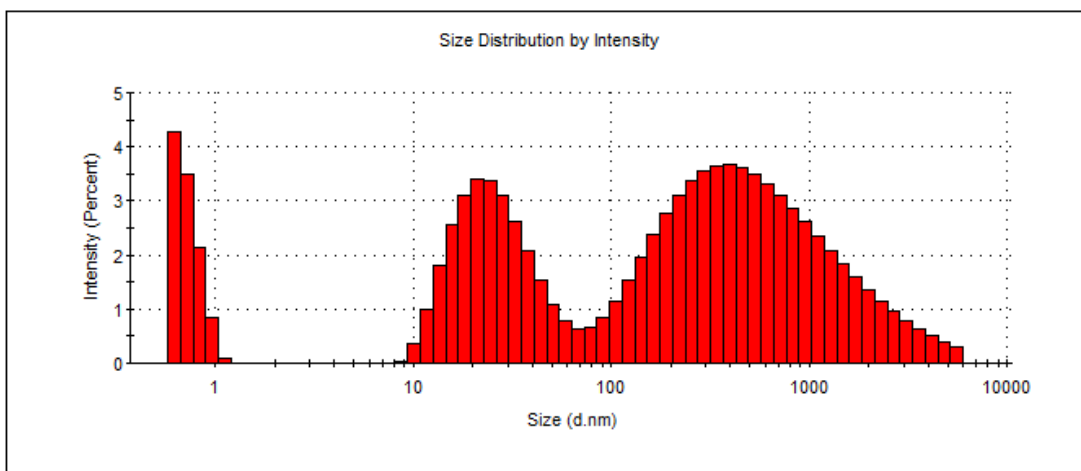
malých částic. Ve vzorku se tedy dle výsledků ze ZS nachází velké množství subnanometrových částic společně s menším množstvím NPs v rozmezí nad 10 nm.

Tab. 5: Velikost částic v number PSD peaku pro jednotlivé vzorky z laserové ablace.

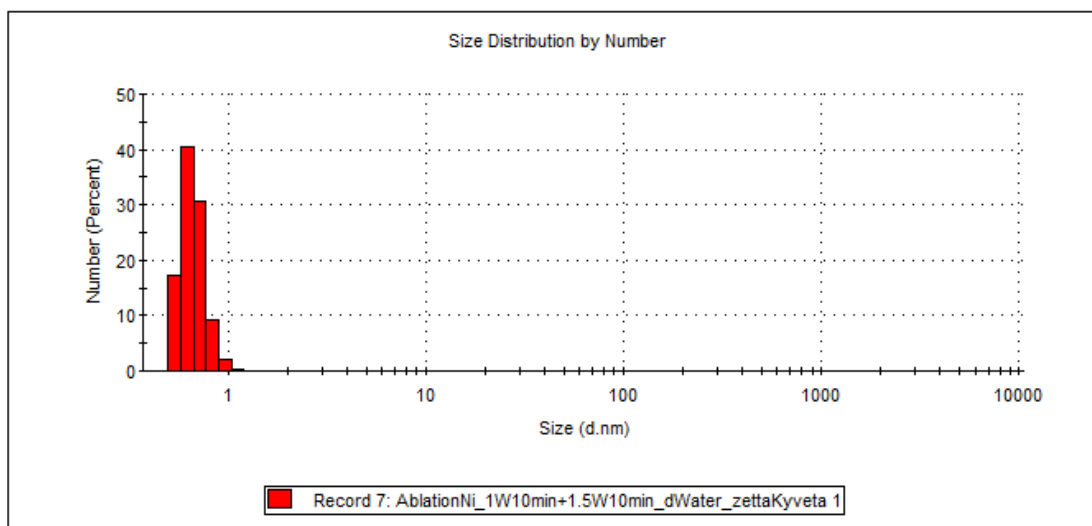
Vzorek	Prostředí	Materiál	Filtrace	t_{abl} [min]	Výkon [W]	Number PSD v peaku (diameter) [nm]	Směrodatná odchylka
Ab1	dH2O	Přírodní magnetit	Ano	10	2	79,66	23,44
Ab2	dH2O	Ocel	Ano	10	1,5	60,63	18,66
Ab3	dH2O	Ocel	Ano	10	1	59,79	17,28
Ab4	dH2O	Ocel	Ne	30	1	54,98	16,32
Ab5	dH2O	Ocel	Ne	60	1	46,77	14,53
Ab6	EtOH	Ocel	Ano	10	1	43,93	16,71
Ab7	EtOH	Ocel	Ano	30	1	56,10	8,40
Ab8	dH2O	Nikl	Ne	10+10	1+1,5	0,66	0,10



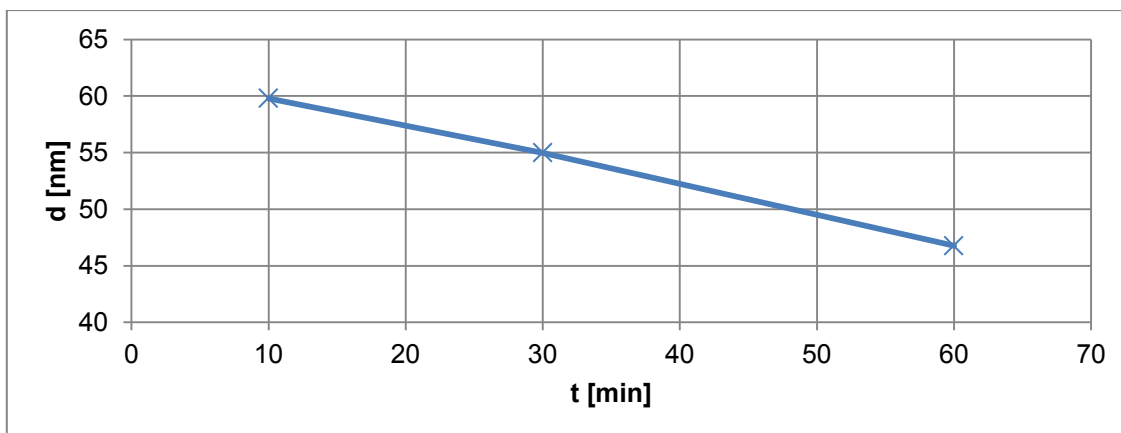
Obr. 15: Snímky z FE-SEM vzorku Ab7.



Graf 5: Histogram velikostní distribuce v závislosti na intenzitě vzorku niklu Ab8.



Graf 6: Histogram velikostní distribuce v závislosti na počtu částic vzorku niklu Ab8.

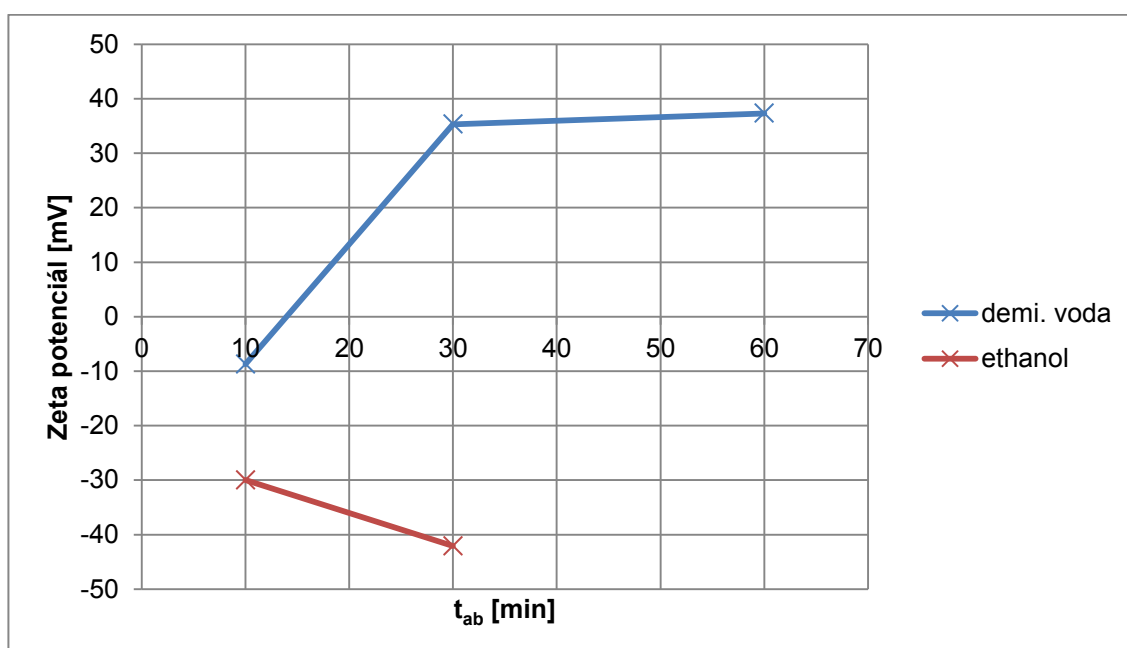


Graf 7: Sestupující trend závislosti peaku velikosti částic d na čase ablace t .

3.3.2. Stabilita koloidů

Stabilita koloidů pro vzorky Ab1 – Ab8 byla určována pomocí zeta potenciálu (ZP) na přístroji ZS. Níže uvedený graf (Graf 8) ukazuje ZP pro vzorky Ab3 – Ab7. Je vidět, že stabilita se s delším časem ablace zvyšuje, neboť absolutní hodnoty získaných ZP s ablačním časem rostou. To může být důsledkem vyšší koncentrace NPs.

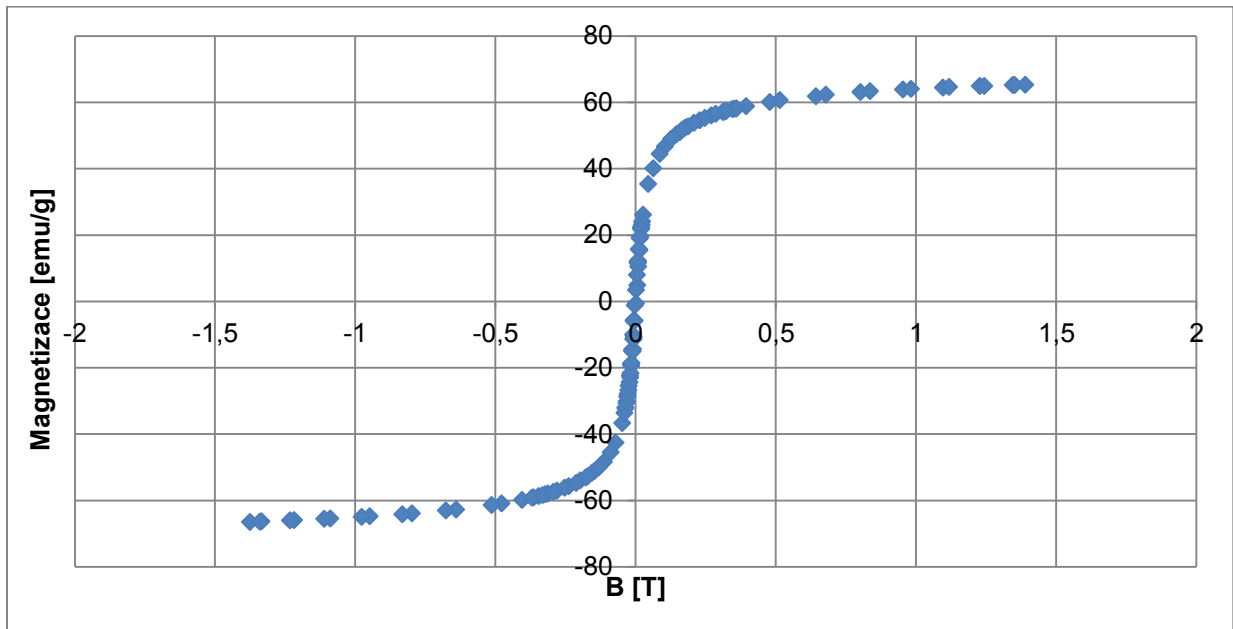
Stabilita koloidu vyplývající ze ZP od ± 30 do ± 40 mV je považována za střední. Hodnoty ZP od 0 do ± 30 mV značí žádnou až malou stabilitu. Hodnoty nad ± 60 mV by znamenaly nejlepší stabilitu.



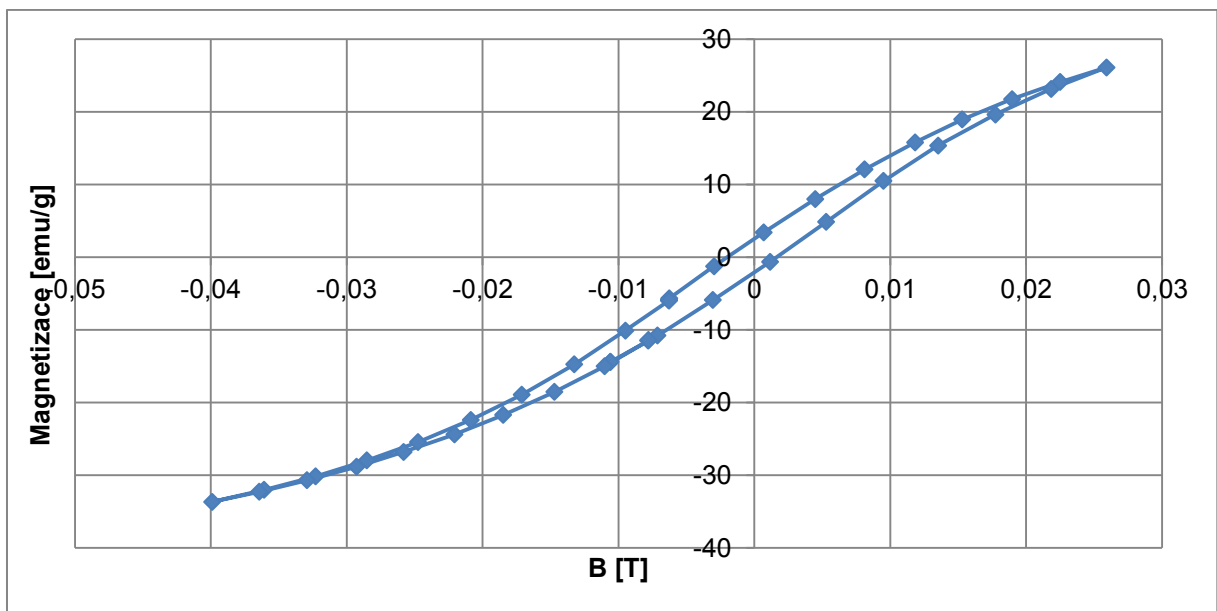
Graf 8: Závislost zeta potenciálu na době ablace vzorku.

3.3.3. Magnetické vlastnosti vybraných vzorků

Měření Vz1 vypadalo na první pohled ideálně s průběhem blízcím se superparamagnetiku (Graf 9), po zvolení menšího kroku změny magnetického pole byla ale objevena malá hodnota koercivity (Graf 10). Magnetická saturace $M_s \cong 60 \text{ emu/g}$.

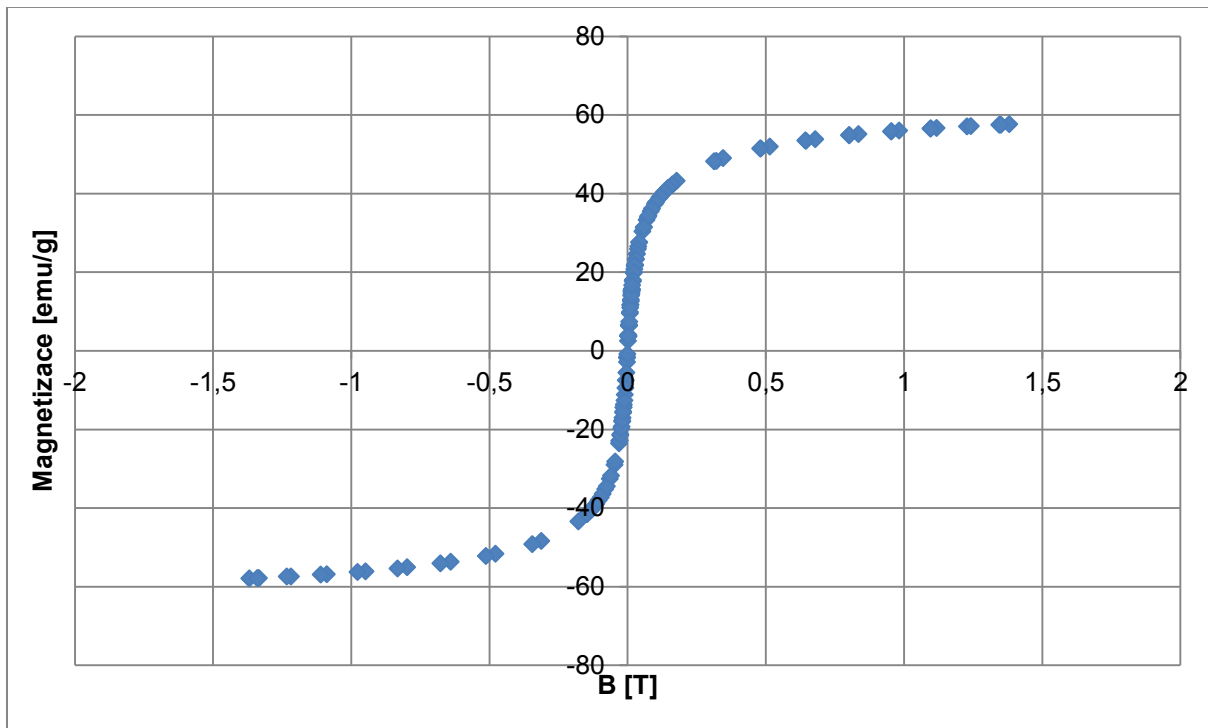


Graf 9: Body hysterezní křivky pro Vz1.

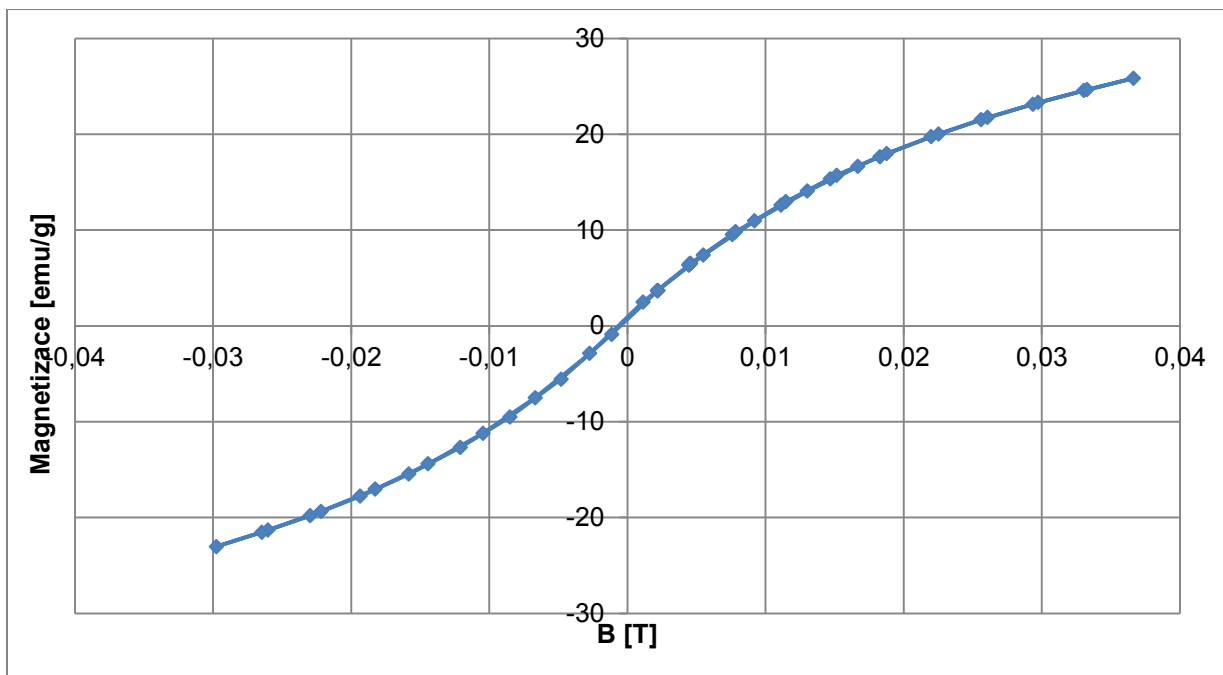


Graf 10: Hysterezní křivka pro Vz1 – detail.

Vzorek Vz2 je nejlepším kandidátem na superparamagnetické částice. Ani zmenšení kroku a zkoumání hystereze kolem nuly neodhalilo jakoukoli remanenci či koercivitu (Graf 12). Bohužel, pro zjištění, zda se opravdu jedná o superparamagnetické NPs, nebyl přístroj vybaven. Magnetická saturace M_s dosahovala hodnot o něco menších než 60 emu/g .

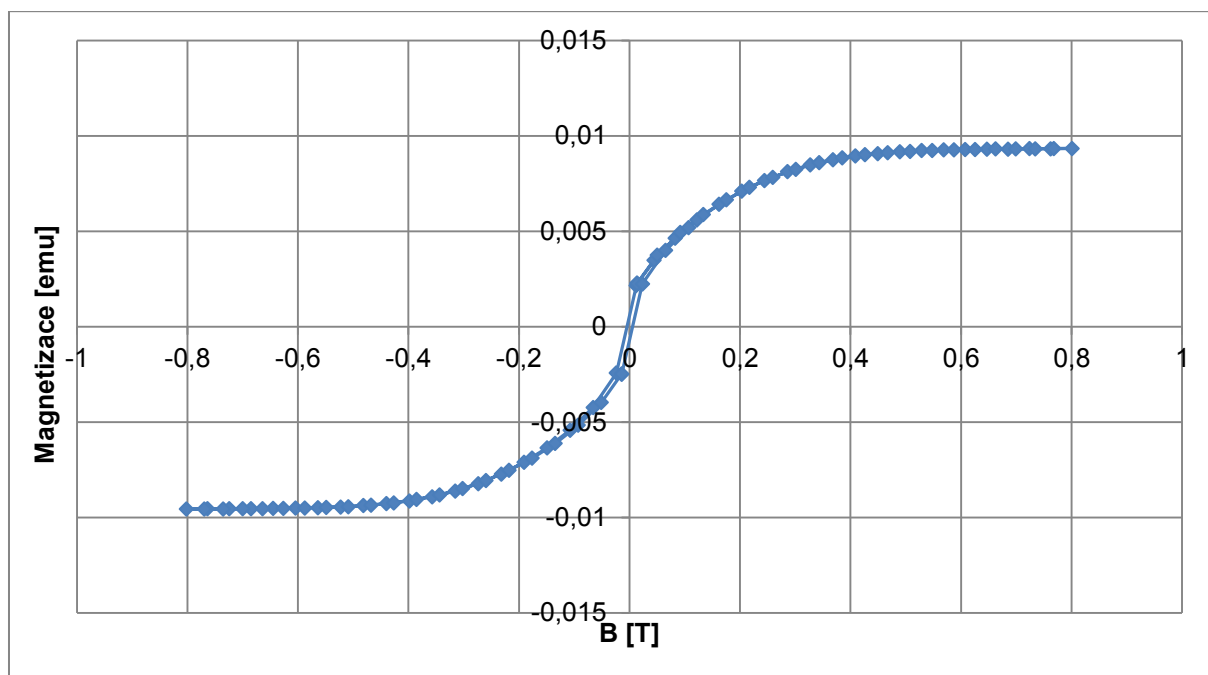


Graf 11: Body hysterezní křivky pro Vz2.



Graf 12: Hysterezní křivka pro Vz2 – detail.

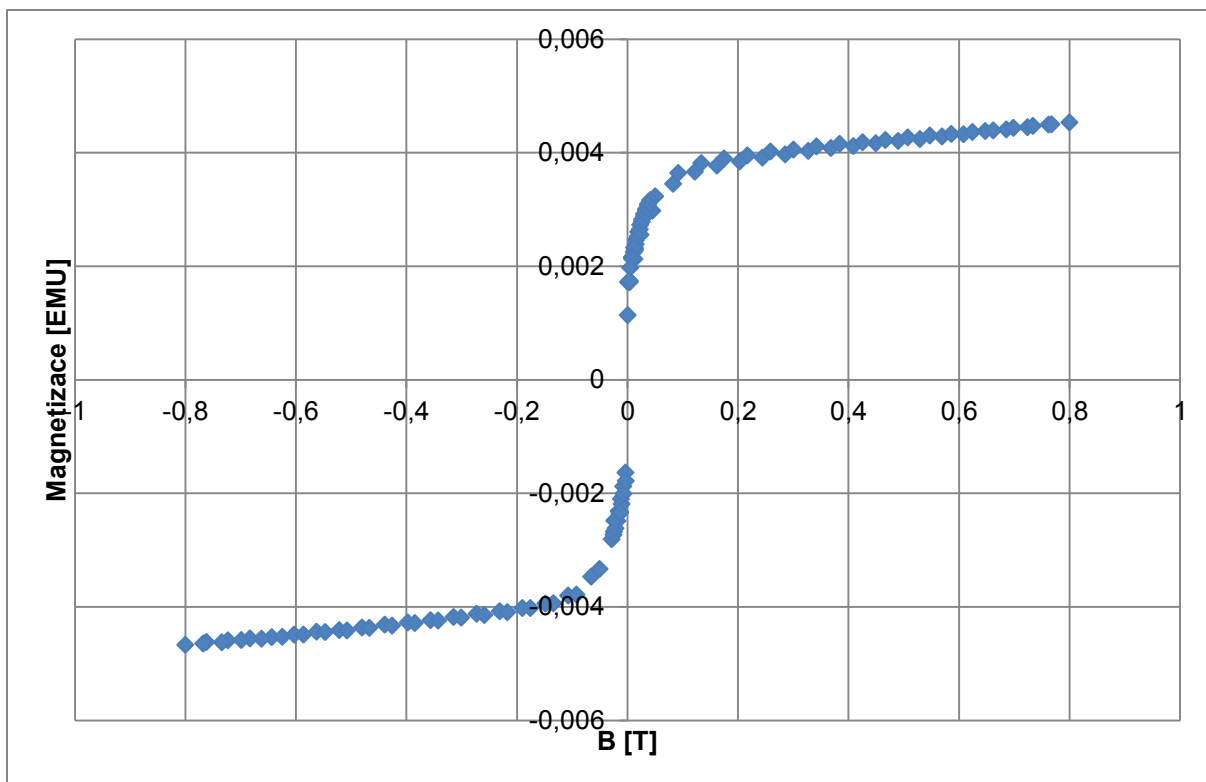
Ab5 byl nejdříve měřen ve formě koloidu, ale kvůli rozptýlenosti částic a malé koncentraci se vzorek jevil jako diamagnetikum. Po magnetické separaci na dno a odečtení výsledků pro diamagnetické prostředí (vialka+voda) jsme už ale dostali křivku s mírnou koercivitou (Graf 13). Vzhledem k velice malé koncentraci nebylo možné určit hmotnost a tedy ani přepočet magnetizace do emu/g .



Graf 13: Hysterezní křivka pro Ab5 vykazující malou hodnotu koercivity.

Ab8 niklu byl taktéž separován na dno. Částice vykazují téměř nulovou koercivitu. Graf ukazuje zajímavý průběh kolem bodu 0. Chování neodpovídá klasickému kulovému feromagnetiku v tom smyslu, že nárůst je velice prudký (Graf 14). To by znamenalo, že částice buďto nemají kulový tvar (to mají, jak je vidět na Obr. A 9) nebo došlo ke zformování útvaru jakýchsi drátků v magnetickém poli magnetometru, což jsme později opticky potvrdili.

Všechny vytvořené vzorky, včetně těch, které nebyly měřeny na magnetometru, vykazovaly schopnost reagovat na přiložený neodymový magnet, který je přitahoval.



Graf 14: Body hysterezní křivky pro Ab8.

4. Závěr

Cílem této bakalářské práce byla příprava magnetických nanočástic. Největší překážkou vytvoření co nejmenších nanočástic se zdá být tvorba shluků, které pak ovlivňují celkovou velikost i vlastnosti. Při syntéze Fe_3O_4 chemickou cestou hraje důležitou roli přesné množství výchozích látek, koncentrace surfaktantu, teplota i pH. Jakékoli vychýlení od těchto podmínek má za následek rozdílný výsledek, který může být diametrálně odlišný.

Vytvoření MNPs bylo úspěšné, zejména pak ve formě relativně stabilních koloidů ve vodě a ethanolu metodou laserové ablace. Charakterizace těchto částic na SEM pak potvrdila velikosti pod 100 nm. Ačkoliv se objevují i částice podstatně menší než 50 nm, není možné potvrdit nejmenší částice pod zhruba 10 nm z důvodu nedostatečného rozlišení SEM.

V rámci rešerše byly uvedeny příklady aplikací MNPs včetně návrhu využití stability koloidu k detekování přítomnosti silného magnetického pole.

Největším přínosem této práce byla syntéza MNPs v kapalinách femtosekundovým laserem. Ačkoli existují práce na toto téma, jedná se většinou spíše o nanosekundové lasery. Vývoj této metody je slibný především z důvodu relativně stejných velikostí NPs s výbornou reprodukovatelností. Pokračováním této práce by byl vhodný právě výzkum ablace, zejména pak metod vedoucích ke zvýšení výtěžků.

Seznam použité literatury

- [1] AMBASHTA, Ritu D. a Mika SILLANPÄÄ, 2010. Water purification using magnetic assistance: A review. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 15.8., roč. 180, č. 1-3, s. 38–49 [vid. 12. květen 2015]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2010.04.105
- [2] BAÑOBRE-LÓPEZ, Manuel, Antonio TEIJEIRO a Jose RIVAS, 2013. Magnetic nanoparticle-based hyperthermia for cancer treatment. *Reports of Practical Oncology & Radiotherapy* [online]. 11., roč. 18, č. 6, s. 397–400 [vid. 12. květen 2015]. ISSN 15071367. Dostupné z: doi:10.1016/j.rpor.2013.09.011
- [3] BANOEE, Maryam, Sepideh SEIF, Zeinab E. NAZARI, Parisa JAFARI-FESHARAKI, Hamid R. SHAHVERDI, Ali MOBALLEGH, Kamyar M. MOGHADDAM a Ahmad R. SHAHVERDI, 2010. ZnO nanoparticles enhanced antibacterial activity of ciprofloxacin against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* [online]. 5., roč. 93B, č. 2, s. 557–561 [vid. 12. květen 2015]. ISSN 15524973. Dostupné z: doi:10.1002/jbm.b.31615
- [4] COEY, J. M. D., 2010. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge: Cambridge University Press. ISBN 9780521816144 0521816149.
- [5] DE VICENTE, J, G BOSSIS, S LACIS a M GUYOT, 2002. Permeability measurements in cobalt ferrite and carbonyl iron powders and suspensions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* [online]. 10., roč. 251, č. 1, s. 100–108 [vid. 9. únor 2015]. ISSN 03048853. Dostupné z: doi:10.1016/S0304-8853(02)00484-5
- [6] DICKINSON, Eric, Song YOUNGHOON, Lee HOWON, Park WOOK, Kim HYOKI a Kwon SUNGHOON, 2010. *MICROFLUIDIC SYNTHESIS OF MAGNETOCHROMATIC MICROSPHERES UTILIZING MAGNETIC SELF-ASSEMBLY AND PHOTOPOLYMERIZATION PROCESS* [online]. Dostupné z: http://www.rsc.org/binaries/LOC/2010/PDFs/Papers/464_0688.pdf
- [7] EISENMENGER, Johannes a Ivan K. SCHULLER, 2003. Magnetic nanostructures: Overcoming thermal fluctuations. *Nature Materials* [online]. 7., roč. 2, č. 7, s. 437–438 [vid. 9. květen 2015]. ISSN 14761122, 14764660. Dostupné z: doi:10.1038/nmat934
- [8] EXNAR, Petr, Jan GRÉGR a Irena ŠLAMBOROVÁ, 2015. *Laboratorní cvičení z chemie pro Fakultu strojní TUL* [online]. 15. leden 2015. Dostupné z: <http://www.kch.tul.cz/texty/laborator-navody-fs-2015-pdf-1>
- [9] FRAGOULI, Despina, Ilker S. BAYER, Riccardo DI CORATO, Rosaria BRESCIA, Giovanni BERTONI, Claudia INNOCENTI, Dante GATTESCHI, Teresa PELLEGRINO, Roberto CINGOLANI a Athanassia ATHANASSIOU, 2012. Superparamagnetic cellulose fiber networks via nanocomposite functionalization. *J. Mater. Chem.* [online]. roč. 22, č. 4, s. 1662–1666 [vid. 12. květen 2015]. ISSN 0959-9428, 1364-5501. Dostupné z: doi:10.1039/C1JM14755B
- [10] GE, Jianping a Yadong YIN, 2008. Magnetically Tunable Colloidal Photonic Structures in Alkanol Solutions. *Advanced Materials* [online]. 23.7., roč. 20, č. 18, s. 3485–3491 [vid. 9. únor 2015]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.200800657

- [11] HERVAULT, Aziliz a Nguyễn Thị Kim THANH, 2014. Magnetic nanoparticle-based therapeutic agents for thermo-chemotherapy treatment of cancer. *Nanoscale* [online]. 5.8., roč. 6, č. 20, s. 11553–11573 [vid. 12. květen 2015]. ISSN 2040-3364, 2040-3372. Dostupné z: doi:10.1039/C4NR03482A
- [12] CHEN, P., N. LEE, S. MCGILL, S.-W. CHEONG a J. L. MUSFELDT, 2012. Magnetic-field-induced color change in α -Fe₂O₃ single crystals. *Physical Review B* [online]. 5., roč. 85, č. 17 [vid. 11. únor 2015]. ISSN 1098-0121, 1550-235X. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevB.85.174413
- [13] CHEN, Xuli, Li LI, Xuemei SUN, Yanping LIU, Bin LUO, Changchun WANG, Yuping BAO, Hong XU a Huisheng PENG, 2011. Magnetochromatic Polydiacetylene by Incorporation of Fe₃O₄ Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 6.6., roč. 50, č. 24, s. 5486–5489 [vid. 9. únor 2015]. ISSN 14337851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201100064
- [14] CHEN, Yuanzhi, Dong-Liang PENG, Dongxing LIN a Xiaohua LUO, 2007. Preparation and magnetic properties of nickel nanoparticles via the thermal decomposition of nickel organometallic precursor in alkylamines. *Nanotechnology* [online]. 19.12., roč. 18, č. 50, s. 505703 [vid. 13. květen 2015]. ISSN 0957-4484, 1361-6528. Dostupné z: doi:10.1088/0957-4484/18/50/505703
- [15] ING. BABIČ MICHAL PH.D., nedatováno. *Superparamagnetické nano- a mikročástice s hydrofilními povrchy* [online] [vid. 9. únor 2015]. Dostupné z: <https://is.cuni.cz/webapps/zzp/detail/82856/>
- [16] IWAMOTO, T a T ISHIGAKI, 2013. Fabrication of iron oxide nanoparticles using laser ablation in liquids. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 13.6., roč. 441, s. 012034 [vid. 13. květen 2015]. ISSN 1742-6596. Dostupné z: doi:10.1088/1742-6596/441/1/012034
- [17] JEONG, U., X. TENG, Y. WANG, H. YANG a Y. XIA, 2007. Superparamagnetic Colloids: Controlled Synthesis and Niche Applications. *Advanced Materials* [online]. 8.1., roč. 19, č. 1, s. 33–60 [vid. 12. květen 2015]. ISSN 09359648, 15214095. Dostupné z: doi:jbm
- [18] LU, An-Hui, E. L. SALABAS a Ferdi SCHÜTH, 2007. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 12.2., roč. 46, č. 8, s. 1222–1244 [vid. 6. květen 2015]. ISSN 14337851, 15213773. Dostupné z: doi:10.1002/anie.200602866
- [19] LU, Kathy, 2013. *Nanoparticulate materials: synthesis, characterization, and processing*. Hoboken, New Jersey: Wiley. ISBN 9781118291429.
- [20] MANTLÍKOVÁ, Alice. 2009. *Nanokompozitní materiály: Struktura a magnetické vlastnosti*. Praha. Bakalářská práce. Univerzita Karlova v Praze.
- [21] MANEERATANASARN, Prachuporn, Tran Van KHAI, So Yeon KIM, Bong Geun CHOI a Kwang Bo SHIM, 2013. Synthesis of phase-controlled iron oxide nanoparticles by pulsed laser ablation in different liquid media. *physica status solidi (a)* [online]. 3., roč. 210, č. 3, s. 563–569 [vid. 13. květen 2015]. ISSN 18626300. Dostupné z: doi:10.1002/pssa.201228427

[22] MODY, Vicky V., Ajay SINGH a Bevins WESLEY, 2013. Basics of magnetic nanoparticles for their application in the field of magnetic fluid hyperthermia. *European Journal of Nanomedicine* [online]. 1.1., roč. 5, č. 1 [vid. 11. květen 2015]. ISSN 1662-596X, 1662-5986. Dostupné z: doi:10.1515/ejnm-2012-0008

[23] MORALES, M. P., S. VEINTEMILLAS-VERDAGUER, M. I. MONTERO, C. J. SERNA, A. ROIG, LI. CASAS, B. MARTÍNEZ a F. SANDIUMENGE, 1999. Surface and Internal Spin Canting in γ -Fe₂O₃ Nanoparticles. *Chemistry of Materials* [online]. 11., roč. 11, č. 11, s. 3058–3064 [vid. 13. květen 2015]. ISSN 0897-4756, 1520-5002. Dostupné z: doi:10.1021/cm991018f

[24] ODENBACH, Stefan, ed., 2009. *Colloidal magnetic fluids: basics, development, and application of ferrofluids*. Berlin: Springer Verlag. Lecture notes in physics, 763. ISBN 9783540853862 3540853863 9783540853879 3540853871.

[25] PATHAK, A., A. B. PANDA, A. TARAFDAR a P. PRAMANIK, 2003. Synthesis of nano-sized metal oxide powders and their application in separation technology. *Journal of the Indian Chemical Society*. roč. 80, č. 4, s. 289–296.

[26] PHILIPPOVA, Olga, Anna BARABANOVA, Vyacheslav MOLCHANOV a Alexei KHOKHLOV, 2011. Magnetic polymer beads: Recent trends and developments in synthetic design and applications. *European Polymer Journal* [online]. 4., roč. 47, č. 4, s. 542–559 [vid. 5. květen 2015]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2010.11.006

[27] PLÍVA, Zdeněk, Jindra DRÁBKOVÁ, Jan KOPRNICKÝ a Leoš PETRŽÍLKA, 2014. *Guidelines for Writing Bachelor or Master Thesis* [online]. B.m.: Technical University of Liberec: Faculty of Mechatronics [vid. 14. květen 2015]. ISBN 9788074940491. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/7122/Jak-psat-BP-DP.pdf?sequence=1>

[28] SUN, Jing, Shaobing ZHOU, Peng HOU, Yuan YANG, Jie WENG, Xiaohong LI a Mingyuan LI, 2007. Synthesis and characterization of biocompatible Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* [online]. 2., roč. 80A, č. 2, s. 333–341 [vid. 9. únor 2015]. ISSN 15493296, 15524965. Dostupné z: doi:10.1002/jbm.a.30909

[29] ŠTOLL, Ivan, ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE a JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ FAKULTA, 2003. *Elektřina a magnetismus*. Praha: Vydavatelství ČVUT. ISBN 8001026930 9788001026939.

[30] THANH, Nguyen Thi Kim, ed., 2012. *Magnetic nanoparticles: from fabrication to clinical applications: theory to therapy, chemistry to clinic, bench to bedside*. Boca Raton, FL: CRC Press. ISBN 9781439869321 1439869324 9781439869338 1439869332.

[31] TREGLER, Michal, 2014. *Příprava magnetických nanočástic se strukturovaným povrchem*. Liberec: Technická Univerzita v Liberci.

[32] TUČEK, Jiří, nedatováno. Úvod do magnetismu, magnetické vlastnosti materiálů a magnetické jevy v nanosvětě. In: [online]. B.m. Dostupné z: <http://nanosystemy.upol.cz/upload/10/tucek-uvod.pdf>

[33] VAHABZADEH, E. a M. J. TORKAMANY, 2014. Iron Oxide Nanocrystals Synthesis by Laser Ablation in Water: Effect of Laser Wavelength. *Journal of Cluster Science* [online]. 7., roč. 25, č. 4, s. 959–968 [vid. 11. květen 2015]. ISSN 1040-7278, 1572-8862. Dostupné z: doi:10.1007/s10876-013-0676-y

[34] WANG, Jianying a Jintao ZHU, 2013. Recent advances in spherical photonic crystals: Generation and applications in optics. *European Polymer Journal* [online]. 11., roč. 49, č. 11, s. 3420–3433 [vid. 9. únor 2015]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2013.08.003

[35] WANG, Ling, Zhimou YANG, Jinhao GAO, Keming XU, Hongwei GU, Bei ZHANG, Xixiang ZHANG a Bing XU, 2006. A Biocompatible Method of Decorporation: Bisphosphonate-Modified Magnetite Nanoparticles to Remove Uranyl Ions from Blood. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 10., roč. 128, č. 41, s. 13358–13359 [vid. 12. květen 2015]. ISSN 0002-7863, 1520-5126. Dostupné z: doi:10.1021/ja0651355

[36] YIN, Yadong, 2011. Magnetically responsive photonic nanostructures. *SPIE Newsroom* [online]. 5.5. [vid. 9. únor 2015]. ISSN 18182259. Dostupné z: doi:10.1117/2.1201104.003672

[37] YU, Jing, Dong-Yan HUANG, Muhammad Zubair YOUSAF, Yang-Long HOU a Song GAO, 2013. Magnetic nanoparticle-based cancer therapy. *Chinese Physics B* [online]. 2., roč. 22, č. 2, s. 027506 [vid. 12. květen 2015]. ISSN 1674-1056. Dostupné z: doi:10.1088/1674-1056/22/2/027506

Seznam obrázků

Obr. 1: Uspořádání magnetických momentů feromagnetika. [4](upraveno)	13
Obr. 2: Ilustrace přechodu magnetických momentů pro Blochovu stěnu (a) a pro Néelovu stěnu (b). [4](upraveno).....	13
Obr. 3: Ve vnějším magnetickém poli se momenty jednotlivých domén postupně orientují ve směru pole a přechází tak ze stavu (a) do stavu (b).	14
Obr. 4: (a) Vztah mezi magnetizací, magnetickým polem a snadnou osou. (b) Minima anizotropní energie v bodech 0 a π . [4][32](upraveno).....	15
Obr. 5: Blokovaný stav má extrémně dlouhý relaxační čas τ a superparamagnetický stav má naopak relaxační čas τ krátký. [32](upraveno)	16
Obr. 6: Ilustrace hysterezní křivky feromagnetika, kde M_r značí remanentní magnetizaci a H_c je hodnota koercivity. [4](upraveno).....	17
Obr. 7 - a) diamagnetikum, b) paramagnetikum, c) superparamagnetikum	17
Obr. 8: (a) Ablování terčíku laserovým paprskem, (b) interakce částic tvořících plasmovou kapsu s okolním prostředím, (c) rozptýlené NPs v prostředí. [33](upraveno).....	21

Obr. 9: Hysterezní křivka, jejíž plocha označuje uvolněnou tepelnou energii.[2](upraveno) .	22
Obr. 10: Částice zprvu zdánlivě stabilního koloidu (a) se časem shlukují a sedimentují (b). [21](upraveno).....	23
Obr. 11: Kompletní aparatura pro laserovou ablaci s ilustrací průchodu laserového paprsku ve směru šípek.....	26
Obr. 12: Ilustrace MNPs rozptýlených v dH ₂ O (a) a magneticky separovaných na dno vialky (b).	28
Obr. 13: Snímek z FE-SEM vzorku Vz1.....	29
Obr. 14: Snímky z FE-SEM vzorku Vz2.	30
Obr. 15: Snímky z FE-SEM vzorku Ab7.	31

Seznam tabulek

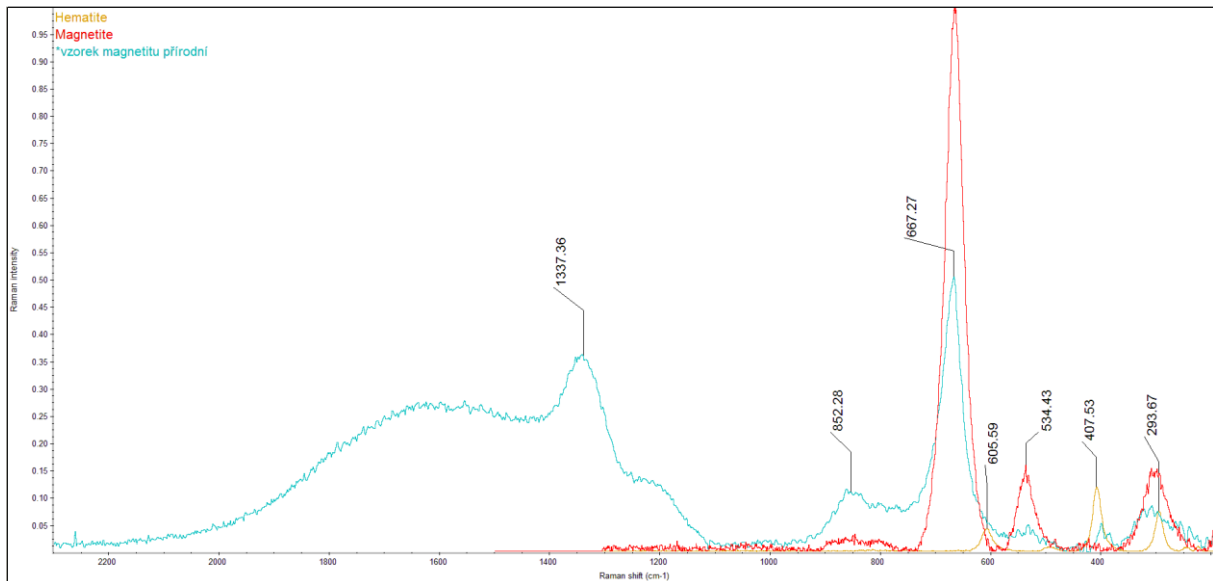
Tab. 1: Rozdělení magnetických materiálů na základě magnetické susceptibility	12
Tab. 2: Curieovy teploty pro vybrané materiály[4].....	14
Tab. 3: Tabulka obsahuje hmotnost poniklované vrstvy určené z rozdílu hmotností před a po elektrolytickém pokovení, objem vypočítaný přes hustotu niklu a výslednou tloušťku vrstvy (ze znalosti objemu a dvou rozměrů).	26
Tab. 4: Parametry pro laserovou ablaci.....	27
Tab. 5: Velikost částic v number PSD peaku pro jednotlivé vzorky z laserové ablace.	31

Seznam grafů

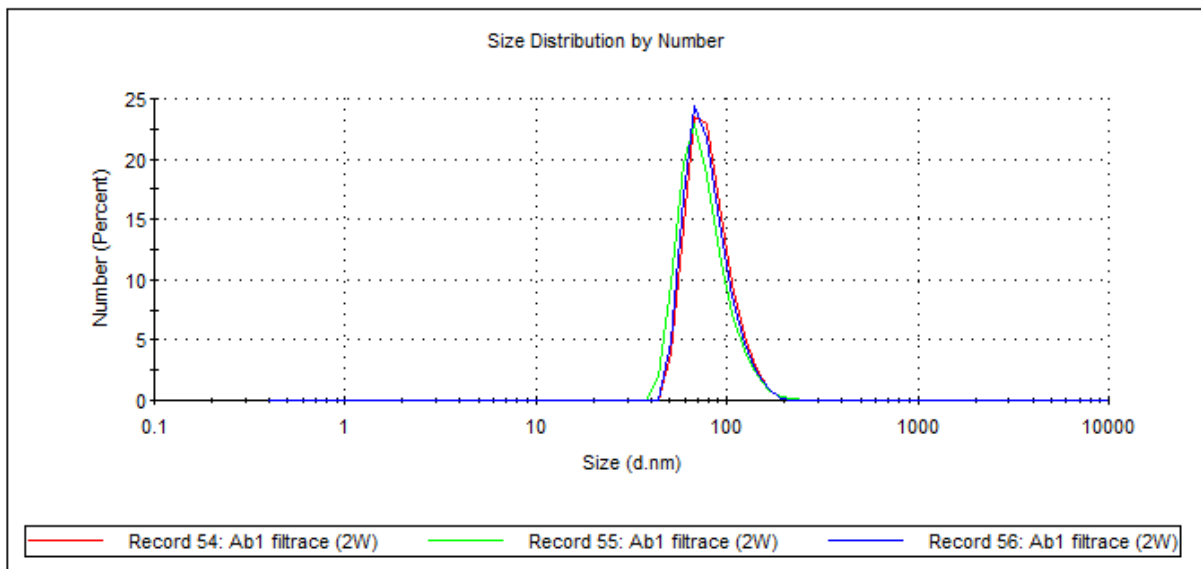
Graf 1: Procentuální podíl atomů tvořících povrch částice při jejím zmenšování pro případ TiO ₂ . [19]	18
Graf 2: Graf nalevo značí velikost vyrobených NPs v závislosti na koncentraci stabilizátoru (oleát sodný), graf napravo pak závislost velikosti na pH prostředí. [28]	19
Graf 3: Procentuální počty částic v závislosti na jejich velikostech vzorku Vz1.	28
Graf 4: Number PSD pro Vz2 po filtraci 0,45 μ m filtrem.	29
Graf 5: Histogram velikostní distribuce v závislosti na intenzitě vzorku niklu Ab8.	32
Graf 6: Histogram velikostní distribuce v závislosti na počtu částic vzorku niklu Ab8.	32
Graf 7: Sestupující trend závislosti peaku velikosti částic d na čase ablace t.	32
Graf 8: Závislost zeta potenciálu na době ablace vzorku.	33

Graf 9:Body hysterezní křivky pro Vz1.....	34
Graf 10:Hysterezní křivka pro Vz1 - detail.....	34
Graf 11: Body hysterezní křivky pro Vz2.....	35
Graf 12: Hysterezní křivka pro Vz2 - detail.....	35
Graf 13: Hysterezní křivka pro Ab5 vykazující malou hodnotu koercivity.....	36
Graf 14: Body hysterezní křivky pro Ab8.....	37

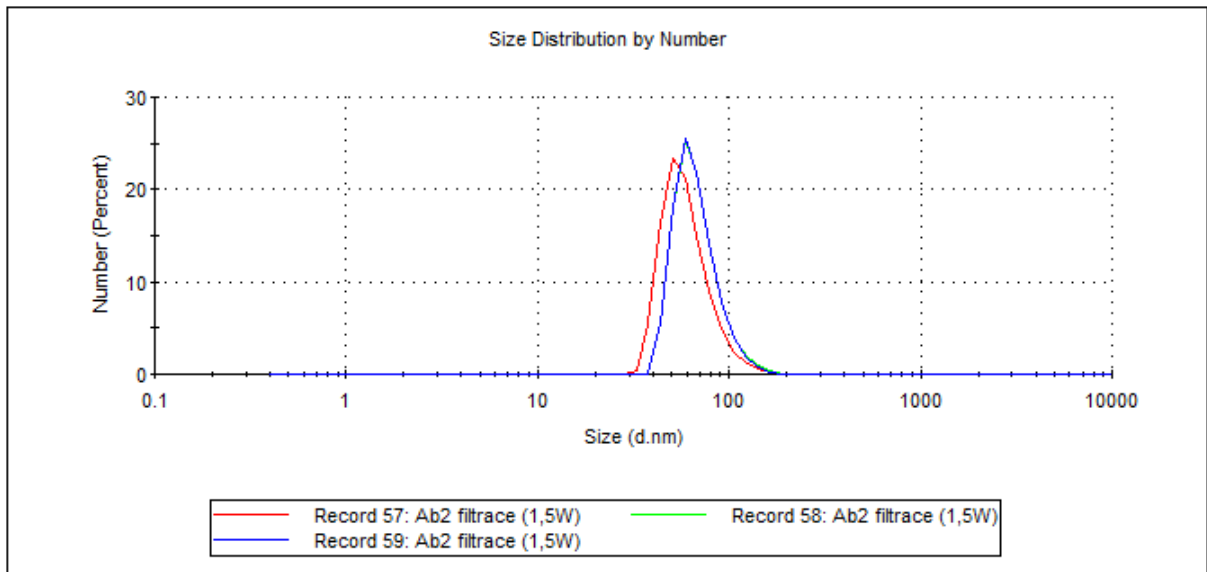
Příloha A – Grafy a obrázky



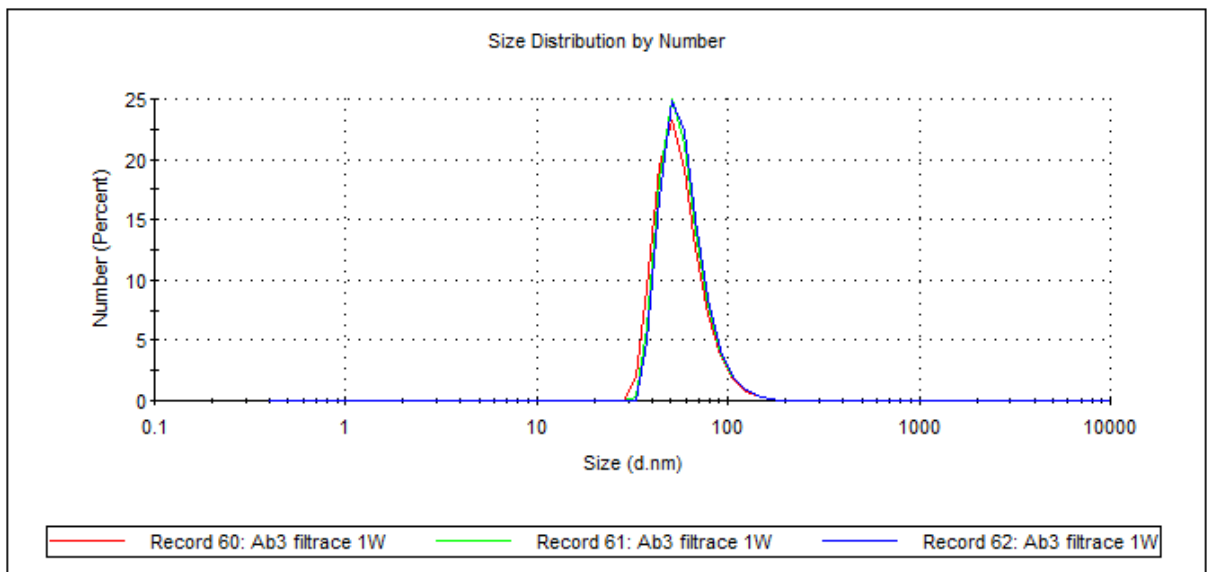
Obr. A 1: Ramanova spektroskopie přírodního magnetitu.



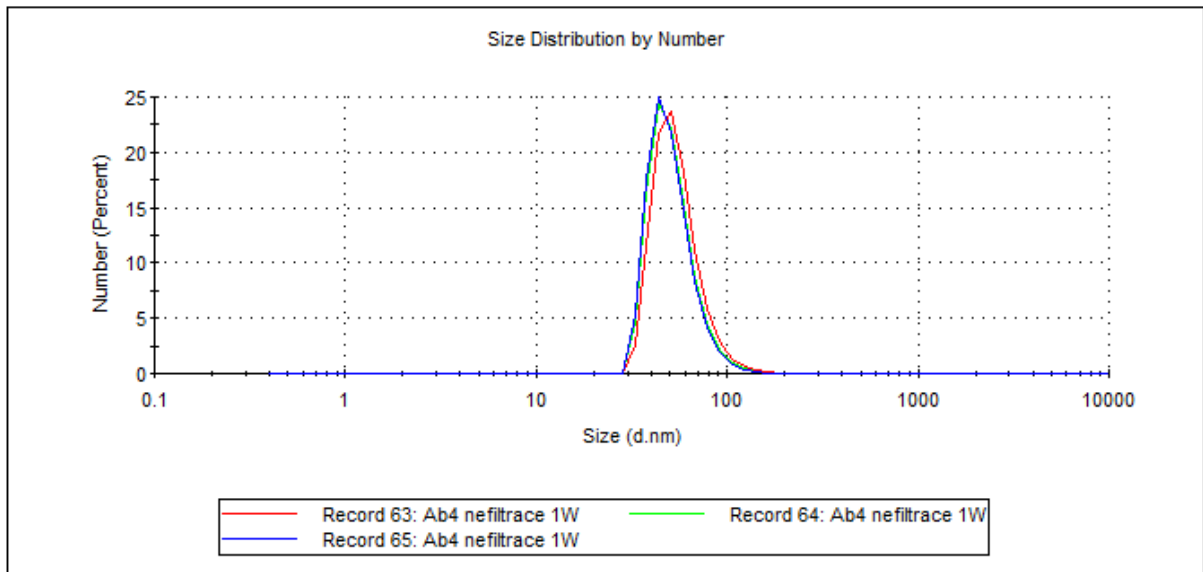
Obr. A 2: Number PSD pro Ab1 po filtraci 0,45μm filtrem.



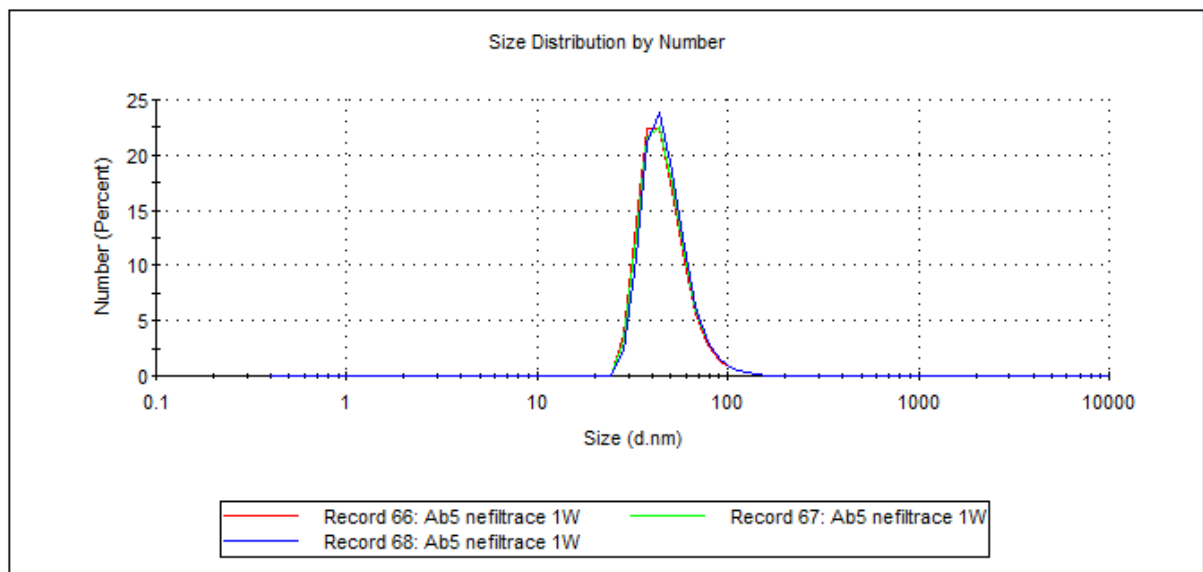
Obr. A 3: Number PSD pro Ab2 po filtraci 0,45 μ m filtrem.



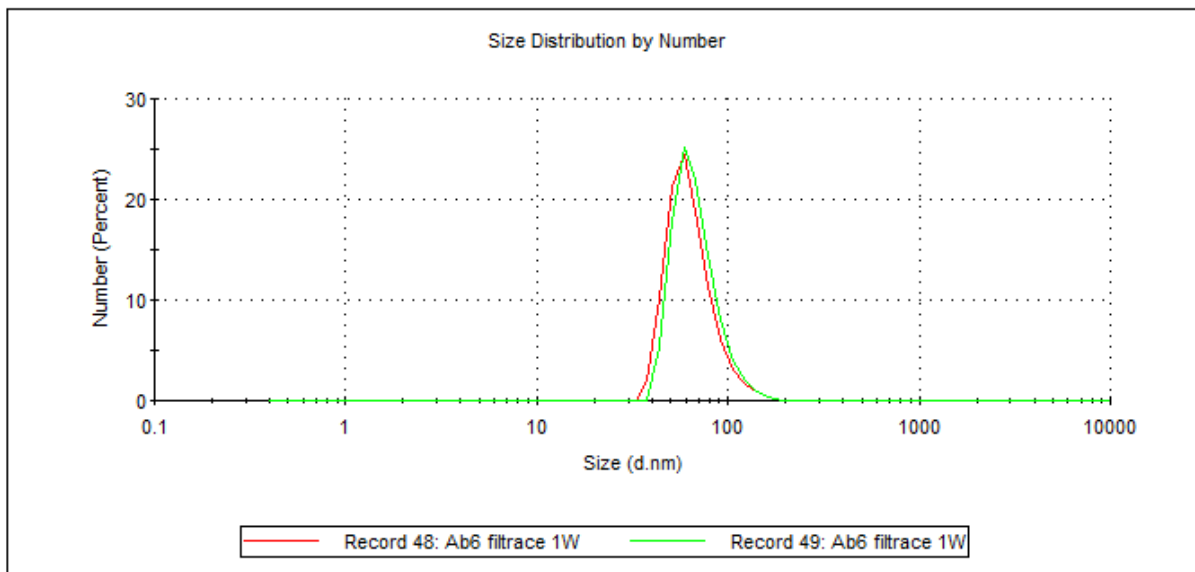
Obr. A 4: Number PSD pro Ab3 po filtraci 0,45 μ m filtrem.



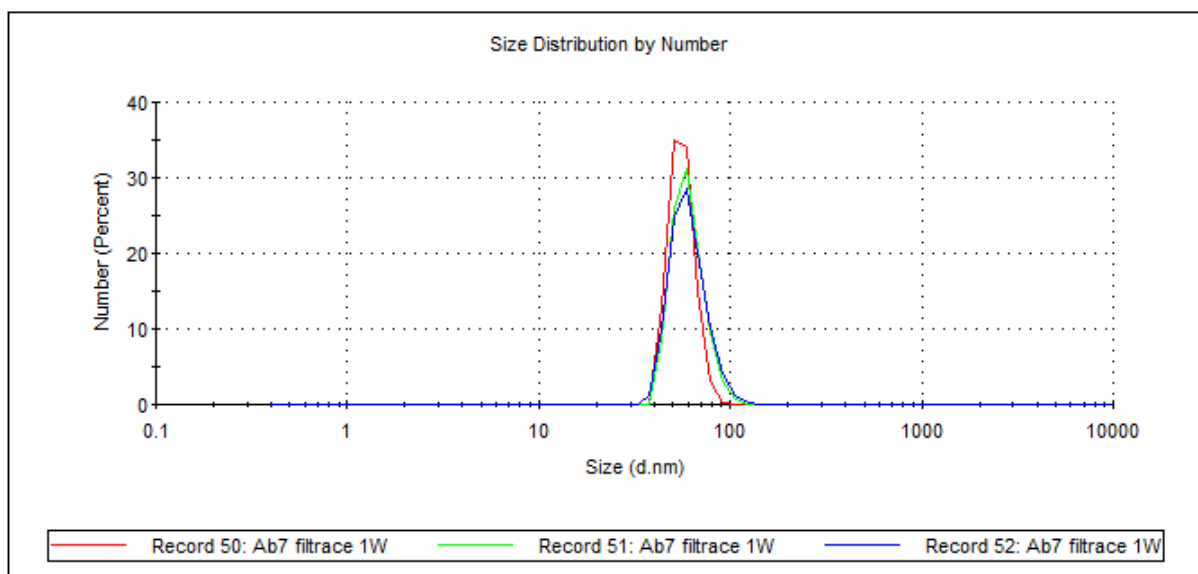
Obr. A 5: Number PSD pro Ab4 po filtraci $0,45\mu\text{m}$ filtrem.



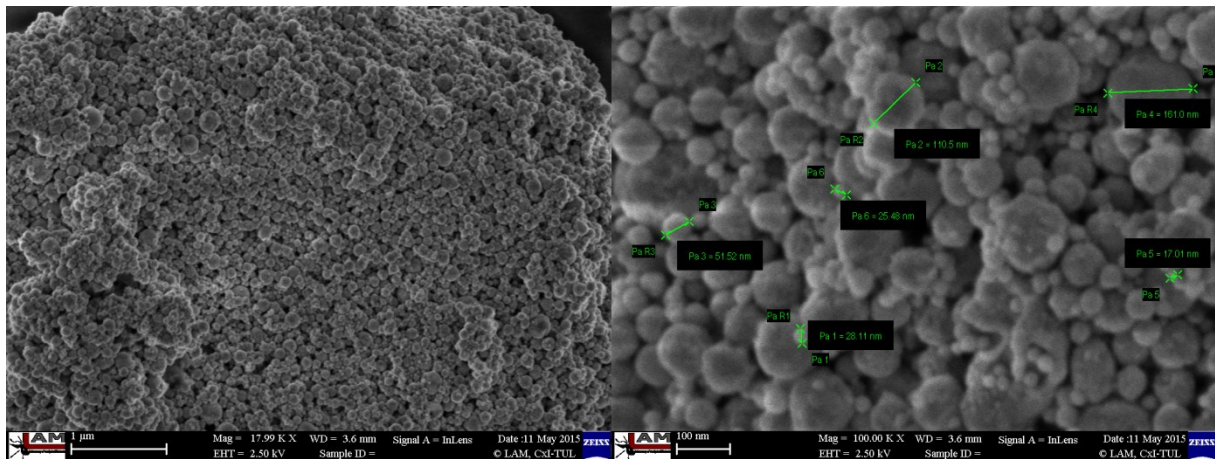
Obr. A 6: Number PSD pro Ab5 po filtraci $0,45\mu\text{m}$ filtrem.



Obr. A 7: Number PSD pro Ab6 po filtraci **0,45 μ m** filtrem.



Obr. A 8: Number PSD pro Ab7 po filtraci **0,45 μ m** filtrem.



Obr. A 9: Snímky vzorku niklu Ab8 na FE-SEM.

Příloha B - Tabulky

Tab. B 1:

<i>Vzorek</i>	<i>Prostředí</i>	<i>Materiál</i>	<i>Filtrace</i>	<i>t_{abl}</i> <i>[min]</i>	<i>Výkon</i> <i>[W]</i>	<i>Zeta potenciál</i> <i>(průměr)</i> <i>[mV]</i>
Ab1	dH2O	Přírodní magnetit	Ano	10	2	-
Ab2	dH2O	Ocel	Ano	10	1,5	35,30
Ab3	dH2O	Ocel	Ano	10	1	-8,74
Ab4	dH2O	Ocel	Ne	30	1	37,30
Ab5	dH2O	Ocel	Ne	60	1	38,70
Ab6	EtOH	Ocel	Ano	10	1	-30,00
Ab7	EtOH	Ocel	Ano	30	1	-42,10
Ab8	dH2O	Nikl	Ne	10+10	1+1,5	různé

Příloha C – Obsah CD

- Data Magnetometr
 - Magnetometr.xlsx
 - Nezpracovaná data.rar
- Data ZetaSizer
 - Laser ablation 1.dts
 - Laser ablation 2.dts
 - Koprecipitace 1.dts
 - Koprecipitace 2.dts
- Snímky ze SEM
 - SEM.rar
- Text bakalářské práce
 - BP FINAL.docx
 - BP FINAL.pdf